

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIKTAN TÜRETİLMİŞ YAKITA UYGULANABİLECEK ÖN İŞLEMLERİN  
PİROLİZ VE YANMA KARAKTERİSTİĞİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gizem GENÇ**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı**

**TEMMUZ 2013**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ATIKTAN TÜRETİLMİŞ YAKITA UYGULANABİLECEK ÖN İŞLEMLERİN  
PİROLİZ VE YANMA KARAKTERİSTİĞİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gizem GENÇ**

**115103006**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI**

**TEMMUZ 2013**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115103006 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gizem GENÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Atktan Türetilmiş Yakıtta Uygulanabilecek Ön İşlemlerin Piroliz ve Yanma Karakteristiğine Etkisi**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAĞCI**  
Yalova Üniversitesi

**Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAĞCI**  
Yalova Üniversitesi

**Yard. Doç. Dr. M. Selçuk MERT**  
Yalova Üniversitesi

**Yard. Doç. Dr. Kadriye TUZLAKOĞLU**  
Yalova Üniversitesi

**Teslim Tarihi : 19.06.2013**  
**Savunma Tarihi : 10.07.2013**



## ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bana destek ve yardımlarını esirgemeyen her türlü bilgiyi büyük bir sabırla paylaşarak kendimi geliştirmemi sağlayan, kıymetli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI'ya;

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, ablam ve değerli meslektaşım Hilal AYDEMİR'e;

Gerekli analizlerin bir bölümünün yapılmasına katkı sağlayan Kimya Mühendisi Fulya KORKUT ve Kimyager Nurcan KARACA'ya;

Çalışmamda kullanılan Atıktan Türetilmiş Yakıtı tedarik katkılarında ve yönlendirmelerinden dolayı SÜREKO Üretim ve Bakım Şefi Murat AYTAÇER'e ve çalışanlarına;

Manevi desteğini esirgemeyip tez çalışmam süresince yanımda olan meslektaşım Hayrettin ÇELİKÇİ'ye;

Öğrenimim süresince bana maddi ve manevi her türlü desteği veren aileme;

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2013

Gizem Genç  
(Kimya Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	viii
KISALTMALAR .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY .....	xxiii
<b>1.BÖLÜM: GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Atıktan Türetilmiş Yakıt .....	6
1.2 ATY'ın Üretiminde Kullanılan Kaynaklar ve Sınıflandırılması.....	7
1.3 ATY'ın Üretim Prosesleri .....	13
1.4 ATY'ın Türkiye ve Dünya Standartları .....	19
1.4.1 ATY'ın üretimi ve kullanılmasına dair kalite standardı .....	19
1.4.2 ATY'ın yakılmasına dair izin prosedürü .....	21
1.4.3 Kirlenici madde emisyon standartları .....	22
1.4.4 ATY'ın sınıflandırılması ile ilgili standartlar .....	22
<b>2. BÖLÜM: TERMOKİMYASAL YÖNTEMLERLE ATY'TAN ENERJİ.....</b>	<b>25</b>
<b>GERİ KAZANIMI .....</b>	<b>25</b>
2.1 ATY'ın Pirolyzi .....	26
2.2 ATY'ın Gazlaştırılması .....	29
2.3 ATY'ın Yakılması .....	31
<b>3. BÖLÜM: ATY'IN ÖN İŞLEMLERLE TERMOKİMYASAL .....</b>	<b>35</b>
<b>ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ .....</b>	<b>35</b>
3.1 ATY'ta Kül Oluşumu.....	35
3.2 ATY'taki Kül Miktarının Ön İşlemlerle Giderilmesi .....	39
3.2.1 Yıkama ve Liç Prosesi .....	38
<b>4.BÖLÜM: DENEYSEL METODOLOJİ .....</b>	<b>39</b>
4.1 Materyal Özellikleri .....	39
4.2 Deneysel Metot .....	40
4.2.1 Liç prosesi ve jar testi .....	40
4.3 Numune Hazırlama .....	41
4.3.1 Nem giderme.....	41
4.2.1 Parçalama ve boyutlandırma.....	42
4.4 Isıl Değer Analizi .....	42
4.5 Kül Analizi .....	42
4.6 Elementel Analiz.....	43
4.7 Termal Analiz.....	43
<b>5.BÖLÜM: DENEYSEL BULGULAR.....</b>	<b>45</b>
5.1 ATY'ın Karakterizasyonu .....	45
5.2 Liç İşlemi Sonrası ATY'ın Karakterizasyonu.....	50
5.2.1 Isıl değer.....	50
5.2.2 Kül.....	52

5.2.3 Elementel analiz .....	55
5.2.2 Piroliz karakterizasyonu .....	57
5.2.2 Yanma karakterizasyonu .....	68
<b>6.BÖLÜM: SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>79</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>89</b>

## KISALTMALAR

<b>ATY</b>	: Atıktan Türetilmiş Yakıt
<b>ASTM</b>	: American Society for Testing Materials (Amerikan Malzeme ve Test Etme Derneği)
<b>CEN</b>	: European Committee for Standardization (Avrupa Standardizasyon Komitesi)
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>DTG</b>	: Diferansiyel Termogravimetri
<b>ELV</b>	: Emmision Limit Values (Emisyon Sınır Değerleri)
<b>EURITS</b>	: the European Union for Responsible Incineration and Treatment of Special Waste (Özel Atıkları Güvenli Yakma ve Arıtma Birliği)
<b>EUROSTAT</b>	: European Community Statistical Office (Avrupa Topluluğu İstatistik Ofisi)
<b>HDPE</b>	: High Density Polyetylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
<b>IPPC</b>	: Integrated Pollution Prevention and Control (Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol)
<b>PA</b>	: Poliamit
<b>PC</b>	: Polikarbonat
<b>PE</b>	: Polietilen
<b>PET</b>	: Polietilentetraftalat
<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>PS</b>	: Polistren
<b>PVC</b>	: Polivinil klorür
<b>TG</b>	: Termogravimetri
<b>TGA</b>	: Termal Gravimetrik Analiz
<b>TÜİK</b>	: Türkiye İstatistik Kurumu
<b>TSE</b>	: Türk Standartları Enstitüsü



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 1.1:</b> Katı atık bileşenlerinin yerleşimlere göre dağılımı (2006 yaz) .....	3
<b>Çizelge 1.2:</b> ATY ve evsel katı atık özelliklerinin kıyaslanması (ortalama) .....	5
<b>Çizelge 1.3:</b> Tesise gelen atık ve ATY'ı oluşturan atığın karakterizasyonu .....	10
<b>Çizelge 1.4:</b> ATY'nin fiziksel özellikleri .....	11
<b>Çizelge 1.5:</b> ATY'nin ağır metal konsantrasyonu.....	11
<b>Çizelge 1.6:</b> Evsel ve endüstriyel kaynaklı üretilen ATY kalitesi.....	13
<b>Çizelge 1.7:</b> Finlandiya ve İtalya'daki ATY ile ilgili kalite standartları.....	20
<b>Çizelge 1.8:</b> Avrupa'daki çimento fabrikalarında ikincil yakıt olarak birlikte yakma... tesislerinde kullanılan ATY'nin emisyon sınır değerleri.....	23
<b>Çizelge 5.1:</b> ATY'nin karakterizasyonu.....	11
<b>Çizelge 5.2:</b> İşlem görmüş ATY'nin zamanla değişen elementel analiz değerleri .....	56
<b>Çizelge 5.3:</b> 24 saatlik işlem sonrasında piroliz profilinde görülen sonuçlar.....	67
<b>Çizelge 5.4:</b> 24 saatlik işlem sonrasında elde edilen ATY'a ait kül değerleri..... (TGA sonuçlarına göre) .....	75



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: 2001 ve 2010 yılları arasında ülkeler arası kişi başına üretilen evsel atık miktarı .....	1
Şekil 1.2: 32 Avrupa ülkesindeki evsel atık yönetiminin gelişimi 2001-2010 .....	2
Şekil 1.3: Evsel ve endüstriyel katı atık bertaraf metotlarının oranı .....	9
Şekil 1.4: Tanner diyagramı .....	12
Şekil 1.5: Örnek bir katı atık işleme ünitesi akış şeması .....	16
Şekil 1.6: ATY üretimi esnasında mekanik işlem sıralamasının ürün kalorifik değerine olan etkisi .....	17
Şekil 4.1: Süreko Recyadia A.Ş. atık bertaraf ve geri kazanım tesisi akış şeması ....	40
Şekil 5.1: ATY ve ATY'ı oluşturan bileşenlerin piroliz profili için elde edilen TG eğrileri.....	46
Şekil 5.2: ATY ve ATY'ı oluşturan bileşenlerin piroliz profili için elde edilen DTG eğrileri.....	46
Şekil 5.3: ATY'ın piroliz profili (20°C/dk, N <sub>2</sub> ortamında çekilmiştir) .....	47
Şekil 5.4: ATY'ın yanma profili için elde edilen DTG ve TG eğrileri.....	49
Şekil 5.5: Ham ATY ve su ile liç işlemi görmüş ATY'a ait ısı değer grafiği.....	50
Şekil 5.6: Ham ATY ve HCl ile liç işlemi görmüş ATY'a ait ısı değer grafiği.....	51
Şekil 5.7: Ham ATY ve HNO <sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY'a ait ısı değer grafiği ....	52
Şekil 5.8: Ham ATY ve su ile liç işlemi görmüş ATY'a ait kül grafiği .....	53
Şekil 5.9: Farklı HCl konsantrasyonlarında ve farklı karıştırma sürelerinde liç işlemi görmüş ATY'a ait kül içerikleri.....	53
Şekil 5.10: Farklı HNO <sub>3</sub> konsantrasyonlarında ve farklı karıştırma sürelerinde liç işlemi görmüş ATY'a ait kül içerikleri.....	54
Şekil 5.11: Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı TG grafiği (%2 HCl) .....	59
Şekil 5.12: Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı DTG grafiği (%2 HCl) .....	59
Şekil 5.13: Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı TG grafiği(%10 HCl) .....	60
Şekil 5.14: Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı DTG grafiği (%10 HCl) .....	60
Şekil 5.15: Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı TG grafiği(%5 HNO <sub>3</sub> ) .....	61
Şekil 5.16: Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı DTG grafiği (%5 HNO <sub>3</sub> ) .....	61
Şekil 5.17: Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı TG grafiği (%10 HNO <sub>3</sub> ) .....	62
Şekil 5.18: Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı DTG grafiği (%10 HNO <sub>3</sub> ) .....	62
Şekil 5.19: Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizine ait TG verileri(asidik çözeltiler %2 derişimlidir) .....	64

<b>Şekil 5.20:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin pirolizine ait DTG..... verileri(asidik çözeltiler %2 derişimlidir) .....	64
<b>Şekil 5.21:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin pirolizine ait TG verileri.. (asidik çözeltiler %5 derişimlidir).....	65
<b>Şekil 5.22:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin pirolizine ait DTG..... verileri(asidik çözeltiler %5 derişimlidir) .....	65
<b>Şekil 5.23:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin pirolizine ait TG..... verileri(asidik çözeltiler %10 derişimlidir) .....	66
<b>Şekil 5.24:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin pirolizine ait DTG..... verileri(asidik çözeltiler %10 derişimlidir) .....	66
<b>Şekil 5.25:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin yanmasına ait TG..... verileri(asidik çözeltiler %2 derişimlidir) .....	70
<b>Şekil 5.26:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin yanmasına ait DTG..... verileri(asidik çözeltiler %2 derişimlidir) .....	70
<b>Şekil 5.27:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin yanmasına ait TG..... verileri(asidik çözeltiler %5 derişimlidir) .....	72
<b>Şekil 5.28:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin yanmasına ait DTG..... verileri(asidik çözeltiler %5 derişimlidir) .....	72
<b>Şekil 5.29:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin yanmasına ait TG..... verileri(asidik çözeltiler %10 derişimlidir) .....	72
<b>Şekil 5.30:</b> Ham ATY ve 24 saat liç işlemleri görmüş ATY'nin yanmasına ait DTG..... verileri(asidik çözeltiler %10 derişimlidir) .....	72



# ATIKTAN TÜRETİLMİŞ YAKITA UYGULANABİLECEK ÖN İŞLEMLERİN PİROLİZ VE YANMA KARAKTERİSTİĞİNE ETKİSİ

## ÖZET

Atıktan Türetilmiş Yakıt (ATY), evsel katı atığın belirli fiziksel işlemlerden geçerek elde edilmesi nedeniyle homojen bir bileşime sahip değildir. ATY üzerine yapılan önceki çalışmalarda Türkiye’de üretilen ATY’ların inorganik madde içeriğinin fazla olduğu bu nedenle hem piroliz hem de yanma karakterlerinin diğer ülkelerde elde edilen ATY’ların profillerinden daha farklı olduğu belirlenmiştir. Piroliz karakterini ve yanma özelliklerini etkileyen en önemli etmenin kağıt ve plastiklerdeki inorganik bazlı dolgu maddeler ve katkıları olduğu bulunmuştur.

Yüksek lisans tezi kapsamında, Süreko Recydia A. Ş.’den alınan ATY örneklerine farklı konsantrasyonlarda hazırlanan (ağırlıkça %2, %5 ve %10) asidik çözeltilerle (HCl ve HNO<sub>3</sub>) ve suyla liç işlemi yapılmıştır. Ön işlemin, ATY’nin piroliz ve yanma karakteristiğine etkisi incelenmiştir.

Yapılan her bir liç işlemi sonucunda ATY’nin ısı değeri artmış ve kül miktarı azalmıştır. ATY’nin kükürt içeriğinde bir değişim görülmemiştir. HNO<sub>3</sub> ile yapılan tüm liç işlemlerinin sonunda ağırlıkça azot yüzdesinin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni HNO<sub>3</sub> çözeltilisinin ATY yüzeyine adsorpsiyonudur.

Ham ATY, üç aşamada termal bozunmaktadır. Birinci aşama (250-350°C), ATY içindeki selülozik fraksiyonun degradasyonunu, ikinci aşama (400-500 °C), plastik fraksiyonun degradasyonunu ve üçüncü aşama (600-670 °C), karbonat bazlı inorganik dolgu maddelerinin degradasyonunu göstermektedir.

Su ile yapılan liç işleminin bu aşamaları değiştirmediği fakat miktarca selülozik fraksiyonu arttırdiği, inorganik fraksiyonu da azalttığı görölmektedir. HCl ve HNO<sub>3</sub>'in denenen tüm asit konsantrasyonlarında selülozik fraksiyonu arttırdiği, üçüncü aşamayı ise tamamen ortadan kaldırdiği tespit edilmiştir. Ayrıca asit ile liç işleminde liç süresinin değişiminin bir etkisi olmadığı da tespit edilmiştir.

Saf oksijen atmosferi altında ham ATY'ın yanma profili tek adımda yanma reaksiyonu göstermiş ve piroliz adımında çıkan uçucuların yanmasıyla yanma gaz fazda gerçekleşmiştir. Su ile liç işlemi yanma profilini değiştirmemiş fakat reaksiyonun dönüşümünü arttırmıştır. Asitle liç işlemi sonrasında maksimum ağırlık kaybının görüldüğü pik sıcaklıkları düşmüştür. Bu yanmanın daha erken başladiğını işaret etmiştir. Benzer şekilde asitle liç işlemi dönüşümü arttırmıştır.

# **THE EFFECT OF PRETREATMENT ON PYROLYSIS AND COMBUSTION CHARACTERISTICS OF REFUSE DERIVED FUEL**

## **SUMMARY**

Refuse Derived Fuel (RDF) does not have a homogeneous composition due to the reason that it is obtained by applying certain physical processes to municipal solid waste. Previous studies, which are done on RDF, have indicated that RDF produced in Turkey has a high inorganic material content, that's why both pyrolysis profile and combustion characteristics of RDF are different from those produced in other countries. The most important effect that affects the pyrolysis characteristics and combustion properties has been found as inorganic based fillers and additives in paper and plastics.

In the present MSc thesis, the samples which were taken from Süreko Recydia A. Ş. were leached with water and acid solutions (HCl and HNO<sub>3</sub>) prepared in different concentrations (weight percentage 2%, 5% and 10%). The effect of pretreatment on pyrolysis and combustion characteristics of RDF were investigated.

At the end of the each leaching process, the heating value of the RDF was increased and the amount of ash was decreased. No change was seen in the sulfur content of RDF. At all leaching processes, which were done with HNO<sub>3</sub>, an increase in the weight percentage of nitrogen was observed. The reason was the adsorption of HNO<sub>3</sub> solution to the surface of the RDF.

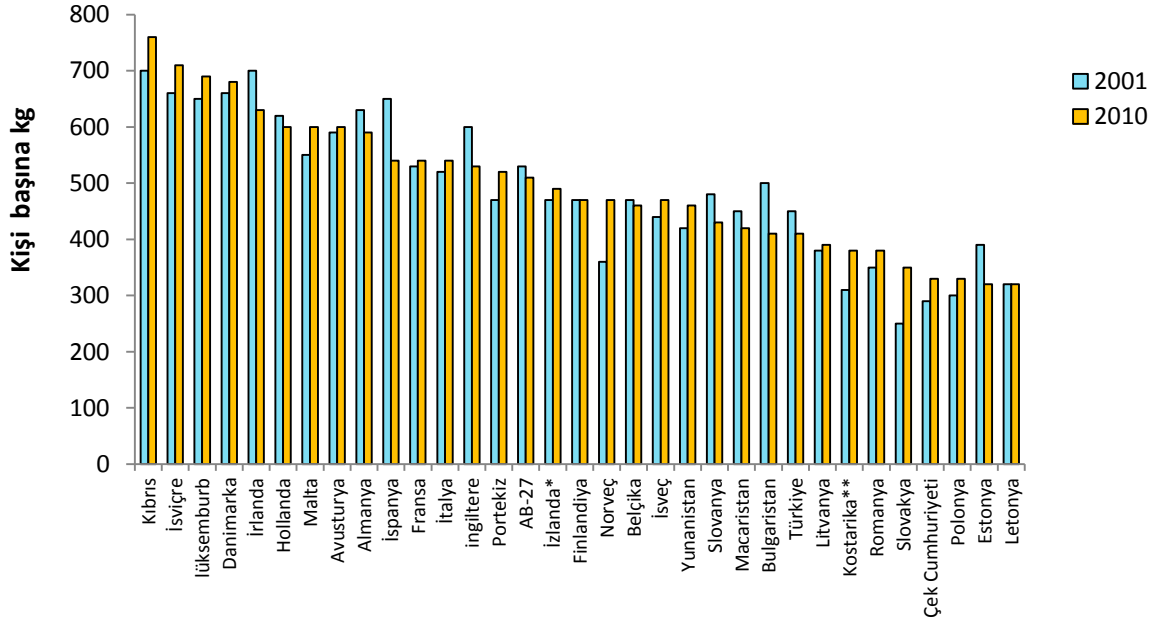
Raw RDF was thermally decomposed in three stages. The first stage (250-350°C) represented the degradation of cellulosic fraction; the second stage (400-500 °C) represented the degradation of plastic fraction and the third stage (250-350°C) represented the degradation of carbonate based inorganic filling material.

Leaching with water did not change the pyrolysis characteristics of RDF, but increased the cellulosic fraction and decreased the carbonate fraction. At all concentrations of HCl and HNO<sub>3</sub> investigated, it was determined that cellulosic fraction was increased and the third stage was completely removed. Additionally, leaching period had no effect in acid leaching process.

Combustion profile of raw RDF under pure oxygen reflected one step reaction and combustion occurred in the gas phase with the burning of volatile materials released through pyrolysis step. Leaching with water did not change the combustion profile but increase the reaction conversion. After leaching with acids, the peak temperatures where the maximum weight loss were seen decreased. This indicated that combustion started earlier. Similarly, leaching with acids increased the conversion.

## 1. BÖLÜM: GİRİŞ

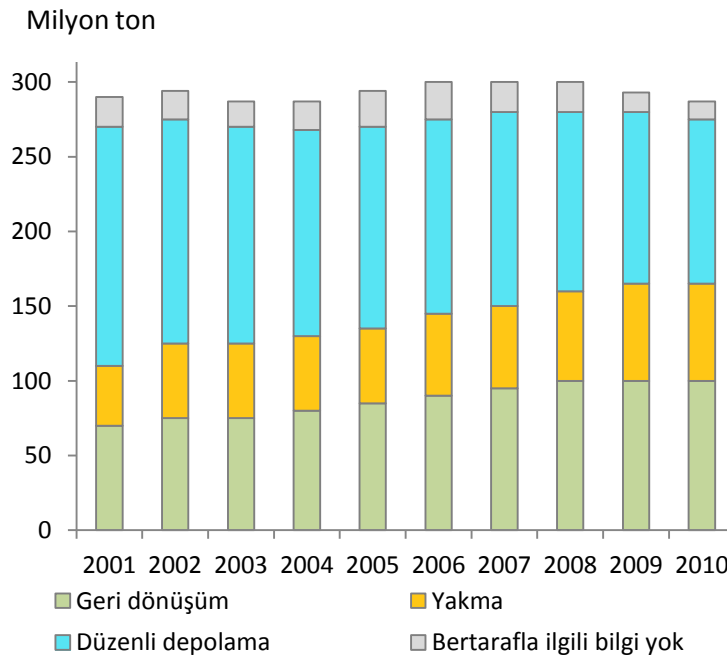
Şehirleşmenin, nüfusun, sanayileşmenin ve tüketimin hızlı bir şekilde artmasıyla birlikte evsel ve endüstriyel atıkların oluşturduğu katı atık miktarı da her geçen gün artmaktadır. Katı atık miktarı ve içeriği bölgelerin mevsimsel farklılıkları ve yaşam standartlarının değişmesinden oldukça etkilenmektedir. Şekil 1.1 Farklı bölgelerde bulunan ve farklı yaşam standartlarına sahip ülkelerin 2001 ve 2010 yıllarında evsel katı atıklarında meydana gelen kişi başına değişim miktarlarını göstermektedir.



**Şekil 1.1** 2001 ve 2010 yılları arasında ülkeler arası kişi başına üretilen evsel atık miktarı<sup>1</sup> (European Environment Agency Report, 2013)

1 (\*) 2010 yerine 2008 verileri kullanılmıştır. (\*\*) 2001 yerine 2004 verileri kullanılmıştır. Eurostat'a göre zaman bazında verilerin karşılaştırılabilirliği yüksektir. Ancak, zaman serisinde ülkeler arasında ve ülke içinde karşılaştırılabilir etkileyebilecek bir takım kopmalar meydana gelmiştir. Genel olarak, verilerin niteliği 2001-2010 dönemi boyunca geliştirilmiştir.

Yaşamsal faaliyetlerin doğal sonucu olarak ortaya çıkan kentsel katı atıkların bertaraf edilmesi sürdürülebilir kalkınma açısından son derece önem arz eden bir konudur. Dünyayı ve çevreyi daha yaşanabilir hale getirmek, insan sağlığına zarar vermemek ve en fazla ekonomik katkıyı sağlamak, kentsel katı atıkların bertaraf edilmesi konusunda göz önünde bulundurulması gereken önemli hususlardır. Geçmişte uygulanan, sağlık ve çevre açısından önemli riskler taşıyan katı atıkların vahşi depolama sahalarına dökülmesi gelişen dünyada gün geçtikçe geçerliliğini kaybetmektedir. Şekil 1.2 atıkların bertaraf edilme metotlarının zamanla değişimini göstermektedir.



**Şekil 1.2** 32 Avrupa ülkesindeki evsel atık yönetiminin gelişimi, 2001-2010<sup>2</sup>  
(European Environment Agency Report, 2013).

TÜİK 2010 22/02/2012 tarihli 10750 sayılı haber bülteni verilerine göre, 2010 yılında atık toplama ve taşıma hizmeti verilen belediyelerde toplanan 25 milyon ton evsel katı atığın, %54,4'ü düzenli depolama sahalarına, %43,5'i belediye çöplüklerine, %0,8'i kompost tesislerine götürülmüş ve %1,3'ü diğer yöntemlerle bertaraf edilmiştir.

<sup>2</sup> Şekil AB-27 üye devlet, Hırvatistan, İzlanda, Norveç, İsviçre ve Türkiye için düzenlenmiştir.

Katı atıkların içerdiği bileşenlere bağlı olarak geri kazanılabilen atıklara geri dönüşüm, biyobozunur atıklara kompostlama gibi bertaraf seçenekleri uygulanabilir. Katı atık eylem planından alınan bilgiler doğrultusunda Çizelge 1.1’de gösterilmekte olan biyobozunur atık içeriğinde; mutfak atıkları, kağıt, karton, hacimli karton, park ve bahçe atıkları ve diğer yanabilir hacimli atıklar mevcuttur. Geri dönüştürülebilir atıkları ise; kağıt, karton, plastik, hacimli karton, cam, metal ve hacimli metal bileşenleri oluşturmaktadır. Geri dönüştürülebilir atıkların bir bölümü ambalaj atığını oluşturmaktadır. Bu nedenle ambalaj atıklarının bileşenleri geri dönüştürülebilir atıkların bileşimi ile aynıdır. Örneğin polietilenden yapılmış bir mutfak malzemesi yalnızca geri dönüştürülebilir atık iken yoğurt kabı hem geri dönüştürülebilir atık hem de ambalaj atığıdır. Bu nedenle her bir geri dönüştürülebilir atık bileşeni belli bir oranla çarpılarak ambalaj atığı oranlarına ulaşılmıştır. Diğer yanmayan hacimli atıklar, elektrik ve elektronik atıklar ve tehlikeli atıklar diğer atıklar grubuna girmektedir.

**Çizelge 1.1** Katı atık bileşenlerinin yerleşimlere göre dağılımı  
(Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).

Katı atık bileşenleri (%)	Alanya	Erzincan	Isparta	Keşan	Kırıkkale	Şanlıurfa	Zonguldak	Düzce	Ortalama
Biyobozunur atık	68,9	64,6	76,9	68,8	66,4	70,9	71,7	67,0	69,4
Geri kazanılabilir atık	24,7	25,8	15,1	9,2	38,7	10,3	27,7	29,0	22,6
Ambalaj atığı	14,6	20,7	8,4	5,4	26,9	5,5	16,4	17,0	14,4
Diğer	21,8	18,9	17,9	27,6	11,1	22,8	15,0	17,9	19,1

Atıkların halen geliştirilmekte olan yakma, piroliz ve gazlaştırma gibi termal teknolojilerle bertarafı büyük maliyetler oluşturmaktadır.

Bu aşamada oluşan maliyetleri dengeleyebilmek için atıklardan ekonomik olarak değerlendirilebilir ürünlerin elde edilmesi konusu gündeme oturmuştur.

Atıklardan temin edilecek gelir, piyasa şartları ve yapılacak yatırımın maliyeti ile yakından ilgilidir. Bu sebeple planlama aşamasında ekonomik analizin çok iyi yapılması gereklidir (Caputo ve Pelagagge, 2002b).

Tüm bunlar söz konusu iken atıklardan elde edilebilecek ürünler; geri dönüştürülebilir maddeler, kompost ve enerji geri kazanımıdır.

Son yıllarda üzerinde en fazla çalışılan konu atıkların sahip oldukları enerjinin geri kazanılabilme yöntemlerinin araştırılmasıdır. Hala hedeflenen seviyeye ulaşamamış olsa da dünyada kentsel katı atıklardan enerji geri kazanan ve özellikle bölgesel enerji ihtiyacının büyük kısmını gideren pek çok atık değerlendirme tesisi bulunmaktadır. Bu tesisler, atıkların doğrudan yakılması ya da atıktan türetilmiş yakıt (ATY) dönüştürülüp, ATY'nin termokimyasal dönüşümlerini kapsamaktadır.

İçerdiği nem ve heterojen yapın nedeniyle kentsel katı atıkların doğrudan yakılarak içerdiği enerjinin geri kazanımı düşük verimle gerçekleşmektedir. Yakma işlemini verimli kılabilmek için kentsel atıkların neminin giderilmesi gerekmektedir. Ayrıca boyutlarının farklı oluşu sebebiyle çeşitli mekanik ve biyolojik ön işlemlerden geçmesi gerekmektedir.

Kentsel katı atıkların yakılması durumunda da mutlaka baca gazı temizleme işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Bu işlemlerden geçmediği takdirde önemli çevre sorunları da oluşmaktadır.

Evsel katı atığın sayılan dezavantajlarını azaltmak için atıktan türetilmiş yakıt (ATY) üretimi öne çıkarılmıştır. ATY, fiziksel kompozisyonunun evsel katı atığa göre daha homojen olmasından ve düşük nem içeriğinden dolayı daha yüksek ısı değere sahiptir. Bunun yanı sıra boyutlarının daha homojen olması nedeniyle depolama ve nakliye işlemleri daha rahattır. Farklı mekanik ve biyolojik ön işlemlerden geçmesi sebebiyle daha düşük emisyonlara sahiptir ve yanma sırasında daha az hava ihtiyacı görülür. Diaz ve diğ. (2005) çalışmalarında termal işlemlerden geçtikten sonra kül oluşumuna sebep olan inorganik madde içeriğinin evsel atıklarda, ATY'teki içerikten fazla olduğunu belirtmiştir.

Çizelge 1.2'de görüldüğü gibi yanıcı içerik ve karbon oranlarına bakıldığında da yine ATY'nin üstün olarak kentsel katı atıklardan önde olduğu görülmektedir.



**Çizelge 1.2** ATY ve Evsel Katı Atık Özelliklerinin Kıyaslanması (Ortalama)  
(Chang ve diğ., 1998).

Parametre	Evsel Katı Atık	ATY	
		25-100 mm	> 100 mm
Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	289,9	334,8	179,1
Kâğıt (%)	28,62	8,08	5,7
Plastik (%)	26,33	29,15	57,81
Bahçe Atığı (%)	4,05	4,6	4,21
Tekstil (%)	9,03	7,43	18,23
Yiyecek Atığı (%)	14,04	0	0
Deri/Kauçuk (%)	0,58	1,13	1,48
Metal (%)	6,99	1,09	0,03
Cam (%)	7,26	0	0
Seramik ve porselen	0,47	0	0
< 5 mm (%)	1,59	16,15	8,89
> 5 mm (%)	1,04	32,36	3,65
<b>Isıl değer</b>			
Üst Isıl Değer (kcal/kg)	2277,8	2554,5	3715,9
Alt Isıl Değer (kcal/kg)	1816,3	2095,7	3296
<b>Kimyasal kompozisyon</b>			
C (%)	20,11	24,45	29,24
H (%)	2,92	3,21	3,3
N (%)	0,55	1,09	1,04
Cl (%)	0,18	0,16	0,23
S (%)	0,8	0,1	0,05
O (%)	12,58	11,69	15,9
<b>Kısmi Analiz</b>			
Nem (%)	50,65	47,55	40,28
Kül (%)	12,21	11,75	9,96
Yanıcı içerik (%)	37,15	40,7	49,76

Çizelge değerlerine bakıldığında ATY'nin evsel katı atıktan daha iyi bir enerji kaynağı olduğu anlaşılmaktadır.

## 1.1 Atıktan Türetilmiş Yakıt

5/7/2008 tarih ve 26927 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik Ek-IV’te yer alan özelliklere uygun olarak belediye atıkları ve endüstriyel atıklardan üretilen yakma veya beraber yakma tesislerinde kullanılabilen atıklar; atıktan türetilmiş yakıtı ifade etmektedir.

Ek-IV’te yer alan özelliklerdeki atıklar sıralanacak olursa;

- Madenlerin aranması, çıkarılması, işletilmesi, fiziki ve kimyasal işleme tabi tutulması sırasında ortaya çıkan atıklar,
- Tarım, bahçivanlık, su kültürü, ormancılık, avcılık ve balıkçılık, gıda üretimi ve işleme sonucu ortaya çıkan atıklar,
- Ahşap işleme ve kağıt, karton, kağıt hamuru, panel (sunta) ve mobilya üretiminden kaynaklanan atıklar,
- Deri, kürk ve tekstil endüstrilerinden kaynaklanan atıklar,
- Petrol rafinasyonu, doğal gaz saflaştırma ve kömürün pirolitik işlenmesinden kaynaklanan atıklar,
- Anorganik kimyasal işlemlerden kaynaklanan atıklar,
- Organik kimyasal işlemlerden kaynaklanan atıklar,
- Astarlar (boyalar, vernikler ve vitrifiye emayeler), yapışkanlar, yalıtıcılar ve baskı mürekkeplerinin imalat, formülasyon tedarik ve kullanımından (İFTK) kaynaklanan atıklar,
- Fotoğraf endüstrisinden kaynaklanan atıklar,
- Isıl işlemlerden kaynaklanan atıklar,
- Metal ve diğer malzemelerin kimyasal yüzey işleme ve kaplanması işlemlerinden kaynaklanan atıklar; demir dışı hidrometalurji,
- Metallerin ve plastiklerin fiziki ve mekanik yüzey işlemlerinden ve şekillendirilmesinden kaynaklanan atıklar,
- Yağ atıkları ve sıvı yakıt atıkları<sup>3</sup>
- Atık organik çözücüler, soğutucular ve itici gazlar<sup>4</sup>

---

3 Yenilebilir yağlar, 05 ve 12 hariç

4 07 ve 08 hariç

- Atık ambalajlar; başka bir şekilde belirtilmemiş emiciler, silme bezleri, filtre malzemeleri ve koruyucu giysiler,
- Listede başka bir şekilde belirtilmemiş atıklar,
- İnşaat ve yıkım atıkları (kirlenmiş alanlardan çıkartılan hafriyat dahil),
- İnsan ve hayvan sağlığı ve/veya bu konulardaki araştırmalardan kaynaklanan atıklar,
- Atık yönetim tesislerinden, tesis dışı atık su arıtma tesislerinden ve insan tüketimi ve endüstriyel kullanım için su hazırlama tesislerinden kaynaklanan atıklar,
- Ayrı toplanmış fraksiyonlar dahil belediye atıkları (evsel atıklar ve benzer ticari, endüstriyel ve kurumsal atıklar) yazılabilir.

Yapılan tanımlama çerçevesinde ATY belediye ve endüstriyel atıkları için genel bir anlama sahiptir. Belediye atıkları ve endüstriyel atıklar da kendi aralarında farklılıklar göstermektedir.

## **1.2 ATY'ın Üretiminde Kullanılan Kaynaklar ve Sınıflandırılması**

Evsel katı atıklar, başka bir deyişle belediye atıkları, yönetmeliğin Ek-IV 20. bölümünde tanımlanan ilgili mevzuat kapsamında yönetiminden belediyenin sorumlu olduğu, evlerden kaynaklanan ya da içerik veya yapısal olarak benzer olan, işyerlerinden, lokantalardan, park ve bahçelerden, piknik alanlarından kaynaklanan ve tehlikeli atık olarak nitelendirilmeyen katı atıkları temsil etmektedir.

Evsel katı atıklar; gerek toplanmaları gerek taşınmaları aşamasında hastalık yapıcı ve taşıyıcı organizmalar için uygun üreme ortamı oluşturduklarından insan sağlığını tehlikeye sokmaktadırlar. Hanelerden çıkmasa da bürolardan, işyerlerinden, okullardan, pazar yerlerinden ve tarımsal faaliyetlerden çıkan atıklar da evsel katı atık olarak nitelendirilmekte ve evsel katı atık içinde yer almaktadır (Anabal, 2007).

Atık Yönetimi Yönetmeliği Taslağı'nda ise endüstriyel atıkların sanayi tesislerinden kaynaklanan proses atıklarını içerdiği belirtilmektedir.

Avrupa Komisyonu Genel Çevre Müdürlüğü'nün Temmuz 2003'te yayınladığı direktife göre evsel atıktan türetilmiş yakıtlar için farklı ülkelerde farklı isimlendirmeler kullanılmıştır;

- Tehlikesiz Katı Atıklardan Türetilmiş Yakıt (SRF-Solid Recovered Fuel),
- Geri Kazanılmış Yakıt (REF-Recycled Fuel),
- Kağıt ve Plastik Yakıt (PPF- Paper Plastik Fuel) ve
- Prosesle İşlenmiş Yakıt (PEF-Processed Engineered Fuel).

SRF, REF, PDF, PPF ve PEF genellikle geri kazanılamayacak kadar kirlenmiş olan, evsel atığın yanabilir kuru kısmını (örneğin, plastikler ve/veya kağıt) ifade etmektedir.

Endüstriyel atıklardan (lastik ve solventler gibi) özel proses adımları ile belirli kalitede üretilmiş atıklara da

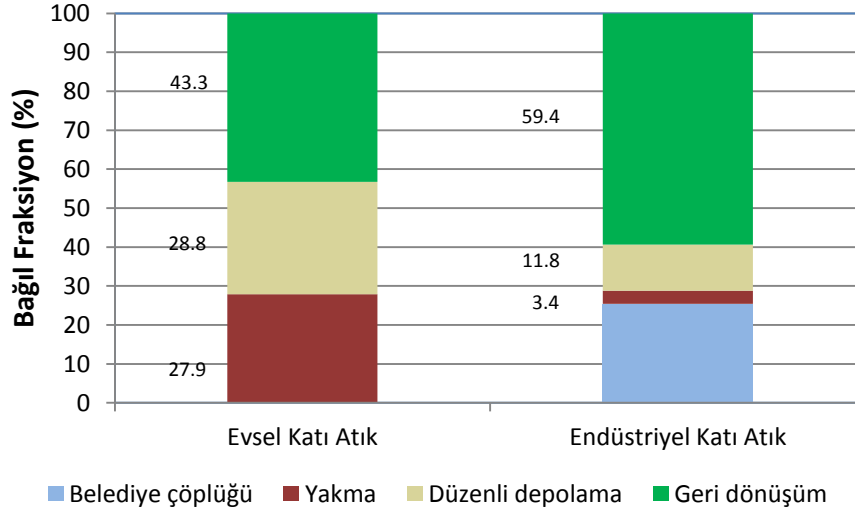
- Atık Lastiklerden Türetilmiş Yakıt (TDF-Tire Derived Fuel),
- İkincil Yakıt (SF-Secondary Fuel),
- Yedek Yakıt (SF-Substitute Fuel) ve
- Yedek Sıvı Yakıt (SLF-Substitute Liquid Fuel) gibi adlar verilmektedir.

Endüstriyel atıkların bir kısmı Avrupa'da alternatif veya ikincil yakıt olarak kullanılmaktadır. Tolay (2012) yaptığı çalışmalarda özellikle ülkemizin batı ve güney bölgelerinde yoğunlaşmış olan sanayilerin faaliyetlerinin giderek artmakta olduğunu, dolayısıyla bu bölgelerde endüstriyel atıkların bertarafından kaynaklanan problemlerin acil çözüm beklediğini belirtmektedir.

Prechthai ve diğ. (2006) ticari kuruluşlardan çıkan endüstriyel atıkları yanabilen, yanamayan ve tehlikeli atıklar olarak kendi içlerinde ayırmaktadır. Endüstriyel atıkların zehirli, yanıcı, aşındırıcı ve reaktif olabilme gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu tehlikeli atıklar yanlış ve düzensiz toplanıp bertaraf edildikleri takdirde, ciddi sağlık ve çevre sorunları oluşturabilmektedir (Trang ve diğ. 2009).

Şekil 1.3'de gösterilen grafikten de anlaşılacağı gibi endüstriyel atıkların geri dönüşüm oranları evsel atıkların oranından fazla iken, evsel atıkların enerji geri kazanım oranı, endüstriyel atıkların oranından fazla olduğu görülmektedir. Evsel atıklar içerisindeki yanabilen fraksiyonların oranı, endüstriyel atıkların içerisindeki yanabilen orandan çok daha fazladır.

Tüm bunlar değerlendirildiğinde doğru ayırma işlemleri ve ön işlemler uygulandığında yüksek yanabilen fraksiyon içeriğine sahip evsel atıklardan türetilmiş yakıtın veriminin daha fazla olduğu gösterilmiştir (Trang ve diğ, 2009).



**Şekil.1.3** Evsel ve endüstriyel katı atık bertaraf metotlarının oranı  
(Trang ve diğ, 2009).

Evsel atıklardan türetilmiş ATY'nin önemli karakteristik özellikleri yanabilirliği ile belli olmaktadır. Bu özellik atığın bileşimine bağlıdır. Atık bileşimi yalnızca bölgesel ve mevsimsel bazda değil materyalin kökenine (evsel atık, ofis, inşaat atığı gibi) ve sınıflandırma, ayırma, öğütme, kurutma gibi uygulanan ön işlemlere göre de farklılıklar göstermektedir. Tolay (2012) bu durumun ATY'nin ısı değeri gibi bir takım özelliklerini önemli ölçüde etkilediği belirtilmiştir.

ATY'nin genel atık kompozisyonu için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Yıldız ve diğ. (2009) çalışmalarında İSTAÇ A.Ş.'de üretilen ATY'yi incelemişlerdir. İSTAÇ A.Ş. tarafından işletilen Kemerburgaz Kompost ve Geri Kazanım Tesisi'nde günde 700 ton katı atık işlenerek, bir taraftan üretilen katı atıklar bertaraf edilirken, diğer taraftan bu atıklardan yeni bir ekonomik değer üretilmektedir. Tesise gelen katı atıklar, eleklerle verilerek 80 mm altı organik kabul edilen malzeme, fermantasyon ünitesine kompostlaştırma amacıyla gönderilmekte, 80 mm üzeri kalan malzeme ise geri kazanım ünitesine gönderilmektedir. Bu atıklar geri kazanım bantlarına alınarak içerisindeki geri dönüştürülebilir plastik, metal, kağıt vb. malzemeler ayıklanmakta ve preslenerek ekonomiye kazandırılmaktadır.

ATY üretim tesisine gelen atıkların bileşimi ve bu atıklar kullanılarak üretilen ATY'nin bileşimi Çizelge 1.3'de verilmiştir (Yıldız ve diğ, 2009).

**Çizelge 1.3** Tesise gelen atık ve ATY'ı oluşturan atığın karakterizasyonu  
(Yıldız ve diğ, 2009).

Atık Tipi	ATY Tesisine Gelen İşlenmemiş Atık Dağılımı (%)	Oluşan ATY'nin Dağılımı (%)
Tekstil	17,1	66
Kağıt	25,4	17,1
Organik madde	22	0
Poşet	15,22	13,3
Çocuk bezi	7	0
Diğer yanabilirler	3,7	0
Pet-Plastik	3,2	3,6
Tahta	1,9	0
Kemik	0,3	0
Tetrapak	1,2	0
Çuval	0,5	0
Teneke	0,6	0
Cam	0,7	0
Alüminyum	0,4	0
Taş	0,8	0

Yıldız ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada ATY malzemesinin içeriğini belirlemek amacıyla ayıklama ünitesinden çıkan atıklardan belirli oranlarda temsil edici numuneler olarak Çizelge 1.4 ve Çizelge 1.5'te verilmekte olan karakterizasyon, nem, ısı değer gibi çeşitli analizler yapılmıştır. İlk analizlerde ayıklama ünitesinden çıkan atıkların %22-33 oranında organik madde muhtevası olduğu belirlenmiştir.

**Çizelge 1.4** ATY'nin fiziksel özellikleri<sup>5</sup> (Yıldız ve diğ., 2009).

Parametreler	ATY Analizi	Standartlar(*)
Toplam Karbon, %	58	
İnorganik Karbon, %	0,5	
Organik Karbon, %	57,5	
Kül, %	7,7	% 8-12
Uçucu bileşikler, %	92,3	% 50-80
pH	6,7	
Nem, %	41	% <20
Alt ısı değer, kcal/kg	3000	
Kükürt, %	0,46	% <0,5
Klor, %	0,9519	% <1

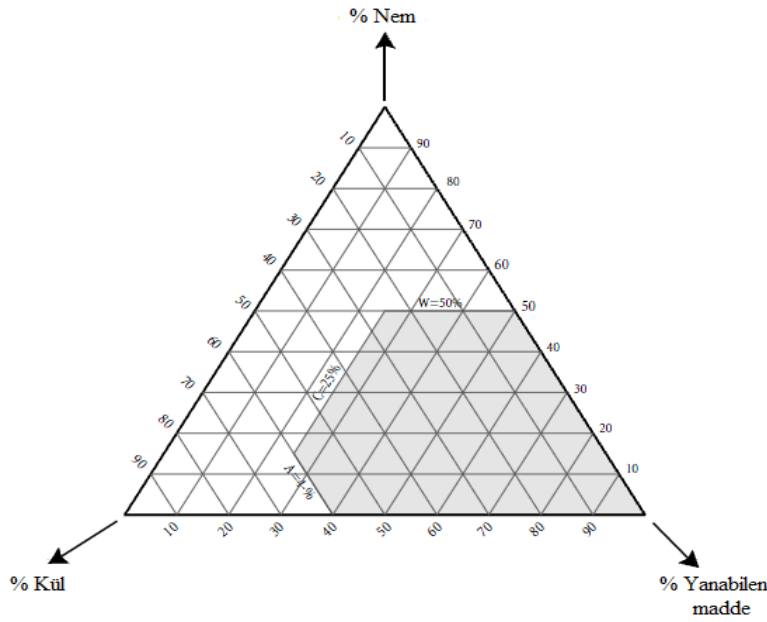
**Çizelge 1.5** ATY'nin ağır metal konsantrasyonu<sup>5</sup> (Yıldız ve diğ., 2009).

Element	İSTAÇ'da Yapılan ATY Analizi (ppm)	Kuru Madde Ağırlıkça Sınır değerler (ppm)
Arsenik	0,9	10
Kadmiyum	1,6	5
Bakır	18,4	150
Civa	0,3	1
Nikel	54,6	50
Kurşun	26,5	100
Antimon	2,9	20

---

5 European Commission – Directorate General Environment Refuse Derived Fuel, Current Practice And Perspectives (B4-3040/2000/306517/Mar/E3) Final Report kaynağından alınan EURITS, 2003 verileridir.

Atığın ısı değeri sahip olduğu atık bileşimi belirler. Isıl değeri atığın yanabilirliğini belirleyen en önemli özelliktir, bunun dışında atığın nem ve kül miktarı da yanabilirliği etkileyen diğer faktörlerdir. Atığın içerdiği organik atık miktarı, kül ve nem değerleri temelinde, Tanner diyagramı atığın yanabilirliği konusunda bir fikir verebilir. Aydemir (2013) yaptığı tez çalışmasında Tanner diyagramına göre taralı alan içinde kalan atığın yardımcı yakıtlara gerek duymadan yanabildiğinden, nem ve kül yönünden zengin olan atıkların bu sınırın dışında kaldığından bahsetmiştir.



Şekil 1.4 Tanner diyagramı (Aydemir, 2013).

Avrupa Komisyonunun Temmuz 2003'te çıkardığı ATY'nin güncel uygulamaları ve perspektifleri (B4-3040/2000/306517/Mar/E3) final raporuna göre ATY'nin net ısı değeri 20-23MJ/kg arasında değişmektedir. Bu değer kentsel katı atık ile karışık ATY'nin ısı değerinden (ortalama 13 MJ/kg) daha yüksektir ve kentsel katı atık için ulaşılan değer ise 8-11MJ/kg arasındadır.

Çizelge 1.6'da görüldüğü gibi ATY'nin nem içeriği evsel olmayan atıklar için (ticari, endüstriyel ve harfiyat atıkları için) %10-25, evsel katı atıklar için %25-34 olarak görülmektedir. Ticari ve endüstriyel atık akışlarından gelen ATY'nin kül içeriğine bakıldığında ise %7-10'luk oranla diğer atıklardan (%10-16) daha düşük olduğu görülmektedir.



Evsel atıklardaki klor içeriği atık içeriğindeki plastik fraksiyonların fazlalığından dolayı nispeten bütün atık kaynaklarındaki klor içeriğinden %0.3-0.7'lik bir değerle daha yüksektir. Endüstriyel atıklardan gelen ATY'lerde bu değer en düşük seviyededir. Kükürt içeriği kaynak çeşitleri arasında %0.1-0.2'lik bir değerle daha sabit bir orana sahiptir (Gendebien, ve diğ. 2003, European Commission Directorate General Environment Final Report).

**Çizelge 1.6** Evsel ve endüstriyel atıklardan üretilen ATY'nin kalitesi.

ATY Kaynağı	Isıl Değer (MJ/kg)	Kül, %	Klor (% ağırlık)	Sülfür (% ağırlık)	Nem (% ağırlık)
Evsel Atıklar <sup>6</sup>	12-16	15-20	0,5-1		10-35
Evsel Atıklar <sup>7</sup>	13-16	5-10	0,3-1	0,1-0,2	25-35
Ticari Atıklar <sup>7</sup>	16-20	5-7	<0,1-0,2	<0,1	10-20
Endüstriyel Atıklar <sup>6</sup>	18-21	10-15	0,2-1		3-10
Hafriyat Atıkları <sup>7</sup>	14-15	1-5	<0,1	<0,1	15-25

Bir yakıt olarak ATY'nin evsel ve endüstriyel atıklardan üstünlüklerinden bahseden çalışmalar literatürde mevcuttur. Lupa ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada evsel katı atıkların bilinen diğer yakıt tipleri ve ATY ile kıyaslandığında gösterdikleri yanma performansları ve yakıt özellikleri ile ilgili çalışmıştır. Çalışmanın sonucu olarak üst ısıl değer parametrelerine bakıldığında ATY ve evsel katı atıkların kıyaslanabilir olduğunu ancak ATY'nin evsel katı atıklardan yüksek ısıl değer, düşük kül ve nem içeriği bakımından yakıt olarak üstün olduğunu göstermiştir.

### 1.3 ATY'nin Üretim Prosesleri

Katı atık yönetimi, farklı geri dönüşüm, iyileştirme ve bertaraf teknolojilerinin birlikte ya da çeşitli kombinasyonlarla bir araya getirilmesini gerektirmektedir.

<sup>6</sup> De Vries ve diğ. (2000)

<sup>7</sup> Gendebien ve diğ. (2003)

Bu seçeneklerin arasında en verimli seçenek geleneksel yakıtlarla beraber kullanılarak yüksek ısı değere sahip olan veya direkt onların yerine kullanılarak yeterli verimde elektrik üretilmesine yarar sağlayan enerji geri kazanımı amacıyla kullanılan ATY'nin üretim prosesleridir.

Üretilmiş ATY'nin işlenmemiş katı atığa oranı şeklinde hesaplanan kütle verimliliğinde düşüşe sebep olabilecek karmaşık üretim hatalarına mahal vermemek için ATY'nin üretim prosesleri iyi tasarlanmalıdır.

Atık yakma tesislerinin atıktan enerji geri kazanım tesisi olarak kabul görebilmesi için, atığın yakılması ile elde edilen enerjinin, prosesin kendi işleyişi için harcadığı enerjiden daha fazla olması, tesisin işletilmesi sırasında giren atığın büyük kısmının tüketilmesi ve yakma veriminin yüksek olması gerekmektedir. Yakma tesisinde üretilen enerjinin büyük bir kısmı geri kazanılarak elde edilen ısı ve elektrik enerjisi tesis içinde veya dışında kullanılmalıdır.

ATY üretim hattından yüksek verimlilikte alt ısı değere ve istenen özelliklerle sahip yakıtın elde edilebilmesi için girişte beslenen katı atık miktarına pek çok ayırma işlemi uygulanmaktadır. Ayırma üniteleri yanıcı madde oranını yüksek tutan ekipmanlarla donatılmıştır. Yapılan bu ayırma işlemleri nedeni ile oldukça düşük kütleye sahip ATY ürünü elde edilmektedir. Tüm bu işlemler yüksek maliyet gerektirmektedir.

Atık yönetim eylemlerinin etkin değerlendirilebilmesi için ATY üretim tesislerinde uygulanan üretim adımlarının, yönetmeliklerle belirlenmiş kalite standartlarının ve ekonomik fizibilitelerin iyi bilinmesi gerekmektedir.

Evsel atıklardan ATY hazırlamada kullanılan temel prosesler;

- kaynağında ayırma,
- mekanik ayırma ile sınıflandırma,
- boyut küçültme (dilimleme, parçalama ve öğütme),
- ayırma ve eleme,
- karıştırma (harmanlama),
- kurutma ve pelletleme,
- paketleme ve
- depolama'dır (Russell, 1977).

Bu teknikler bir ATY üretim tesisine gelen evsel katı atıklara ATY üretimi için uygulanan proseslerin çeşitlerini göstermektedir.

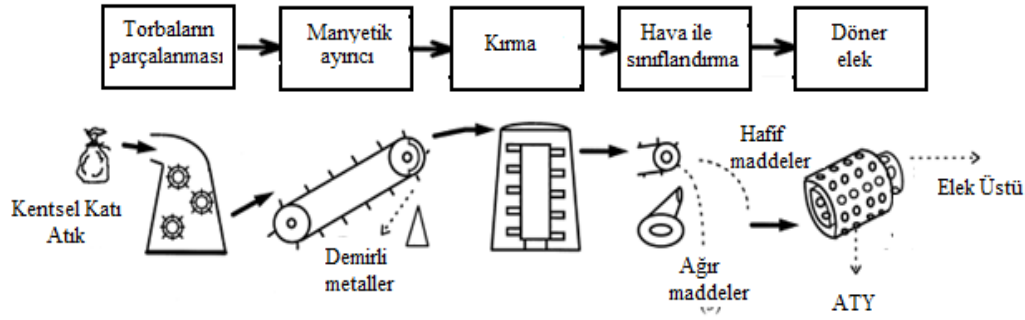
Chang ve diğ. (1998) küçük ölçekli bir yakma sistemi için ATY'nin üretimine yönelik çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında tasarladıkları evsel katı atıktan ATY üretimi için kullandıkları prosesler; parçalama, hava ile sınıflandırma ve eleme olmak üzere üç temel üniteden oluşmaktadır. Kentsel katı atıklar araçlar tarafından tesise teslim edilir. Torba yırtma ünitesi plastik torbaların açılması bakımından ön sınıflandırma prosesinin başlangıcıdır.

Torba yırtma ünitesinden sonra demirli metaller mıknatıs kullanarak kentsel katı atık akışından çıkartılır. Geri dönüşmüş demir muhteva eden metaller geri dönüştürülecek yere götürülmek üzere demir depolama aracına taşınır. Daha sonra kentsel katı atık hava ile sınıflandırmanın takip ettiği bant tipi taşıyıcı konveyör aracılığı ile dikey parçalayıcı darbeli bir değirmene yüklenir. Alüminyum tenekeler, diğer yanabilen demir içermeyen materyaller ve kentsel katı atıklar; parçalayıcı darbeli değirmen tarafından ezilir. Fakat parçalayıcı darbeli değirmenden önce alüminyum tenekelerin geri dönüşümü için elle ayırma ünitesi ya da endüksiyon akımı ilave edilebilir.

Dikey parçalayıcı darbeli değirmenden düzenli hava akışı ile püskürtme yapan hava ile sınıflandırma ünitesi, daha sonra cam ve seramik gibi inert maddeleri izole edip ayırır ve böylece arta kalan kentsel katı atıktaki ağır madde içeriği azaltılmış olur. Hava sınıflandırıcı ile geçen hafif maddeler daha düzgün bir ayırım için döner eleğe gönderilir.

Parçacık boyutu eleğin üzerindeki delik büyüklüğü tarafından kontrol edilir. Böylece parçacık boyutu az olanlar elek altını, büyük olanlar kentsel katı atığın en hafif kısmını oluşturur. Bu sınıflandırma sürecinin son ürünü ATY olarak tanımlanır (Chang ve diğ, 1998).

Şekil 1.5'de Chang ve arkadaşlarının ATY üretim tesis akışı gösterilmektedir.



**Şekil 1.5** Örnek bir katı atık işleme ünitesi akış şeması (Chang ve diğ., 1998).

ATY'nin verimli üretiminin ardışık üretim adımlarının doğru sıralaması ile gerçekleştiği belirtilmiştir (Caputo ve Pelegagge, 2001). Bu adımlar parçalama, boyut küçültme, sınıflandırma, ayırma, kurutma ve yoğunlaştırma olarak özel tesis şartlarına göre farklılıklar göstermektedir. Üretim hattı boyunca proses ekipmanlarının tipi, sayısı ve konumu proses ürünlerin kütleli dengelerini ve kalitesini etkileyen parametrelerdir.

Bu parametrelerin öncelik sıralaması ile ilgili ne kadar çok deneme yapılırsa ürünün verimi o kadar geliştirilir.

Genel bir kural olarak kentsel katı atığa yapılacak ön işlem hattında işleme parçalayıcıyla veya eleme adımları ile başlanması esas alınmıştır. Aksi takdirde bu işlemleri takip eden hava ile sınıflandırma, manyetik ayırma ve elle sınıflandırma gibi aşamaların veriminde düşüş olduğu görülecektir. Aynı ekipmandan birkaç defa eklemek ürün veriminde artışa yardımcı olacaktır ancak bununla beraber maliyetin de artmasına sebep olacaktır. Elekten geçirmek asla tek başına yeterli olmayacaktır ve böylesi temel işlemlerde görüntümeden sonra mutlaka öğütücü ve değirmenlere ihtiyaç vardır. Değirmen her zaman hava ile sınıflandırma ve manyetik ayırıcıdan önce olmalıdır. Bir proseste öğütücü ve değirmenin eşzamanlı varlığı bir fazlalık değildir. Ön kaba boyut küçültmenin parçalayıcıda yapılması durumunda enerji tüketimi ve sistem verimine olumlu katkı sağladığı görülmüştür (Caputo ve Pelegagge, 2001).

Şekil 1.6'da farklı ön işlemlerin ATY'nin özelliklerine yaptığı değişikliği göstermektedir.

Şekil 1.6 ATY üretimi esnasında mekanik işlem sıralamasının ürün ısııl değerine olan etkisi (Caputo ve Pelegagge, 2001).

YÖNTEM	İşlem Sırası									%Evsel Katı Atık	%Verim	%Nem	%Kül	Alt ısııl değer(kcal/kg ATY)	
1	DPE	ES	MA	P	DE	Ö	DE			100	18,3	8,76	6	3478	
2	DE	ES	MA	P	DE	Ö	DE			100	24,9	9,05	6,67	3388	
3	DE	ES	MA	P	DE	MA	Ö	DE		100	24,3	9	6,28	3403	
4	DE	ES	MA	P	DE	MA	Ö	DE	MA	100	23,8	9	6,22	3406	
5	DE	ES	MA	P	DE	S	Ö	DE		100	24,1	9,1	5,3	3434	
6	DE	ES	S	P	DE	S	Ö	DE		100	24	9,1	5,28	3438	
7	DE	ES	MA	P	DE	P	DE	Ö	DE	100	20,9	6,9	6,42	3546	
8	DE	ES	MA	P	DE	MA	P	DE	Ö	DE	100	20,5	6,9	6,06	3559
9	DE	ES	MA	P	DE	S	P	DE	Ö	DE	100	20,3	6,9	5,23	3590
10	P	DE	MA	Ö	DE					100	30,7	10,7	8,5	3152	
11	P	DE	MA	P	DE	Ö	DE			100	24,7	7,4	7,7	3409	
12	P	DE	MA	P	DE	MA	Ö	DE		100	24,1	7,4	7,3	3424	
13	P	DE	S	P	DE	MA	Ö	DE		100	23,7	7,4	5,5	3488	
14	P	DE	S	P	DE	S	Ö	DE		100	23,6	7,4	5,3	3494	
2	DE	ES	MA	P	DE	Ö	DE			90	31,9	7,8	6,15	3792	
7	DE	ES	MA	P	DE	P	DE	Ö	DE	90	28,2	6	5,9	3961	
8	DE	ES	MA	P	DE	MA	P	DE	Ö	DE	90	27,8	5,9	5,7	3977

P: parçalayıcı DE: döner elek MA: manyetik ayırıcı Ö: öğütücü PDE: primer döner elek S: seperatör ES: elle sınıflandırma

YÖNTEM	İşlem Sırası										%Evsel Katı Atık	%Verim	%Nem	%Kül	Alt ısı değer(kcal/kg ATY)
9	DE	ES	MA	P	DE	S	P	DE	Ö	DE	90	27,6	6	5,1	3999
15	DE	ES	S	P	DE	S	P	DE	Ö	DE	90	27,6	6	5,1	4001
10	P	DE	MA	Ö	DE						90	37,3	9,65	7,6	3544
11	P	DE	MA	P	DE	Ö	DE				90	31,8	6,8	6,9	3804
2	DE	ES	MA	P	DE	Ö	DE				80	38,9	7,1	5,83	4050
10	P	DE	MA	Ö	DE						80	43,5	8,2	6,9	3846
11	P	DE	MA	P	DE	Ö	DE				80	38,6	5,8	6,3	4083
2	DE	ES	MA	P	DE	Ö	DE				70	45,8	6,6	5,6	4230
10	P	DE	MA	Ö	DE						70	49,9	7,5	6,4	4060
2	DE	ES	MA	P	DE	Ö	DE				60	53,5	7,2	5,4	4310
10	P	DE	MA	Ö	DE						60	56,3	6,9	6,1	4225

**P:** parçalayıcı **DE:** döner elek **MA:** manyetik ayırıcı **Ö:** öğütücü **PDE:** primer döner elek **S:** seperatör **ES:** elle sınıflandırma

#### **1.4 ATY'nın Türkiye ve Dünya Standartları**

Türkiye ve çoğu ülkede atıkların oluşumlarından bertarafına kadar çevre ve insan sağlığına zarar vermeden yönetimlerinin sağlanmasına yönelik çeşitli yasa, yönetmelikler ve tebliğler mevcuttur. Bu yönergelerde atıktan türetilmiş yakıtın hazırlanması ve bu hazırlama tesislerinde bulunması gereken asgari şartlara ilişkin teknik, idari ve uyulması gereken genel kurallar ve bu yakıtların beraber yakma tesislerinde ek yakıt olarak kullanılması detaylandırılmıştır. Ülkemizde atık yönetimi konusunda ulusal düzeyde belirlenen politikalar ve geliştirilen stratejiler Çevre ve Orman Bakanlığının yetki ve sorumluluğunda olup, lisans verme, denetleme, izleme, önlem alma, koordinasyon, eğitim vb. faaliyetler çeşitli standart ve prosedürlerle belirlenmektedir. Ülkemizde bu standart ve prosedürler Atık Yönetimi Ulusal Düzenlemeler ve Uygulama Sonuçlarının Değerlendirilmesi Performans Denetim Raporu'na göre Avrupa Birliği normları ve uluslararası standartlar göz önünde bulundurularak düzenlenmektedir.

Avrupa Birliği'ndeki hukuki çerçeve ise Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde ATY'nın üretimi ve kullanılması ile alakalı atık yönetimi, enerji politikaları, kalite kriterleri, ürün veya atık olma koşulları, birlikte yakıldığında (uçucu madde) salım sınırları gibi kalite kriterleri için EURITS Avrupa Atık İşleme Tesisleri Federasyonu tarafından yayımlanan standartlarla sağlanmaktadır (Gendebien ve diğ., 2003).

##### **1.4.1 ATY'nın üretimi ve kullanılmasına dair kalite standardı**

ATY'nın üretim ve kullanımına dair standartlar, ilk olarak ATY'nın fiziksel ve kimyasal kalitesini belirlemek için düzenlenmiştir. Kullanıldığı yakma proseslerinin korunması ve üretilecek malzemenin kalitesini güvence altına alacak gereksinimleri karşılaması esas alınmıştır. Ayrıca bu standartlar çevresel yükleri azaltmak ve ATY için minimum kalite gereksinimleri belirterek endüstriyel işlemlerde ikincil yakıtların kullanımını teşvik etmek için düzenlenmektedir. Bahsedilen değerler Çizelge 1.7'de örnek olarak Finlandiya ve İtalya'nın seçildiği ATY'nın kalite standartları şeklinde verilmektedir.

**Çizelge 1.7** Finlandiya ve İtalya'daki ATY ile ilgili kalite standartları:  
(EURITS, 2003).

İtalya			Finlandiya		
Karakteristik	Birim		Kalite Sınıfı		
			I	II	
Su	%	<25			
Isıl Değeri	KJ/kg	15.000			
Kül	%	20			
Klor	% kütlece	0.9	<0.15	<0.50	<1.50
Kükürt	% kütlece	0.6	<0.20	<0.30	<0.50
Azot	% kütlece	-	<1.00	<1.50	<2.50
Potasyum ve Sodyum <sup>9</sup>	% kütlece	-	<0.20	<0.40	<0.50
Alüminyum	% kütlece	-	10	11	12
Civa	mg kg <sup>8</sup>	-	<0.1	<0.2	<0.5
Kadmiyum	mg kg <sup>8</sup>	-	<1.0	<4.0	<5.0
Kurşun	mg kg <sup>8</sup>	200			
Bakır	mg kg <sup>8</sup>	300			
Manganez	mg kg <sup>8</sup>	400			
Krom	mg kg <sup>8</sup>	100			
Çinko	mg kg <sup>8</sup>	500			
Nikel	mg kg <sup>8</sup>	40			
Arsenik	mg kg <sup>8</sup>	9			
Kadmiyum ve Civa	mg kg <sup>8</sup>	7			

8 Sınır değerler 1000 m<sup>3</sup>'ten daha az olan yakıt miktarları için veya bir aya kadar üretilen veya getirilen yakıt için geçerlidir.

9 Kuru madde için iyon değişim oranı ve suda çözünen sodyum ve potasyumun toplam içeriğidir.

10 Metalik alüminyumun izni yoktur, ancak hassas raporlama sınırları içinde kabul edilir.

11 Metalik alüminyum, kaynağında ayırma ile veya yakıt üretim süreci ile giderilir.

12 Metalik alüminyum içeriği ayrı ayrı kabul edilir.



#### **1.4.2 ATY'nin yakılmasına dair izin prosedürü**

Türkiye'de Çevre ve Şehircilik Bakanlığının yayınladığı mevzuatlara göre Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik yayınlanmaktadır. Birlikte yakma tesislerinde gerek tehlikeli, gerekse tehlikesiz atıkları diğer atıklarla beraber yakan işletmelerin Çevre Kurulu kararı ve bakanlığın uygun görüşü ile mahalli en büyük mülki idare amirinden kendi pozisyonları ile alakalı olarak izin belgesi veya lisans almaları gerekmektedir.

Yakma veya beraber yakma işlemine alınmadan önce atığın tehlikeli veya tehlikesiz atık olduğu, atık bünyesinde radyoaktif madde olup olmadığı belirlenir. Tehlikeli ve tehlikesiz atıkların yakılmasına veya beraber yakılmasına dair aynı emisyon limit değerleri uygulanır.

Çevre Kanununca Alınması Gereken İzin ve Lisanslar Hakkında Yönetmelik tarafından düzenlenen geçici faaliyet belgesi süresi dâhilinde deneme yakması yapılır. Bir atık yakma tesisinin işleticisi lisans almadan önce, tesiste yakılacak atığı analiz etmek, atık besleme hızına bağlı olarak ortaya çıkacak emisyon ve atık sularla ilgili standartları sağladığını ispat etmek amacıyla sürekli ölçüm cihazı ile üç ay süreyle deneme yakması yapmakla yükümlüdür.

ATY'nin birlikte yakılmasına dair Türkiye'deki yasal mevzuat, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği Taslağı'nda bildirilmektedir. Birlikte yakma işlemi yapılmadan önce ATY'nin kodu, net kalori değeri, kül miktarı, su miktarı, uçucu madde miktarı, klor içeriği gibi kimyasal içerikleri ve fiziksel özellikleri dikkate alınması gerektiği belirtilmektedir. Dünya genelinde araştırıldığında ise endüstriyel proseslerde ATY'nin birlikte yakılması için, IPPC Direktifi gerekleri çerçevesinde lisans alınması zorunludur. İspanya ve Birleşik Krallık gibi bazı ülkelerde, izin prosedürünün içinde, çevresel değerlendirme ve kamuoyu araştırması da bulunmaktadır (Gendebien ve diğ., 2003). Bazı ülkelere bakıldığında, örneğin İtalya'da basitleştirilmiş yetkilendirme prosedürleri oluşturarak veya Portekiz'de bu uygulamayı destekleyecek özel yönetmelikler yayınlayarak gerek bu işe özel, gerekse endüstriyel tesislerde evsel atıklardan ve diğer atıklardan hazırlanan ATY'nin kullanılması ilgili düzenlemelerle etkin bir şekilde teşvik edilmektedirler.

Türkiye’de ise Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği ve Atık Yakma Direktiflerinin açıklama getirdiği bir lisans süreci olup 3 yıllık süreyle atık yakıt kullanımına izin verilmektedir. Lisans süresince atık yakıt kullanan çimento fabrikaları kontrol ölçümlerini yaptırarak raporlama yapmakta ve Çevre Bakanlığı nezaretinde atık yakıt kullanımını gerçekleştirilmektedir.

### **1.4.3 Kirlenici madde emisyon standartları**

Kirlenici madde emisyon standartları ATY kullanan tesisler için belirlenen emisyon sınır değerlerini kapsamaktadır. Tehlikeli Atıkları Birlikte Yakma Direktifi baz alınarak düzenlenmiştir ve her ülke için farklılıklar göstermektedir. Özellikle Avrupa’da çimento tesislerinde ikincil yakıtların birlikte yakıldığı durumlarda oluşan çeşitli emisyon standartları ülkeler arasında baz alınmaktadır. Çizelge 1.8’de Avrupa’da çeşitli ülkelerde çimento sektöründe ikincil yakıt olarak kullanılan ATY’nin kirlenici madde emisyon değerleri verilmektedir.

### **1.4.4 ATY’nin sınıflandırılması ile ilgili standartlar**

Atıkların genel olarak kaynağı, oluşumları ve özelliklerine göre sınıflandırılması gerektiğini içermektedir. “Katı Atıklardan Türetilmiş Yakıtlar" ile ilgilenmek üzere Nisan 2000 tarihinde oluşturulan CEN çalışma grubu tarafından oluşturulan katı atıklardan türetilmiş yakıtlar için sınıflandırma sistemi CEN/TSE 15359:2006:E Standartı olarak yayınlanmıştır (Gendebien ve diğ. 2003).

05.07.2008 tarih ve 26927 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik’te atıkların sınıflandırılmasına dair genel bilgiler bulunmaktadır. Bu sınıflandırmanın yapılabilmesi için atık sınıflandırma hiyerarşisi uygulanmaktadır.

**Çizelge 1.8** Avrupa'daki çimento fabrikalarında ikincil yakıt olarak birlikte yakma tesislerinde kullanılan ATY'nin emisyon sınır değerleri<sup>13</sup>  
(EA 2001'den uyarlanmıştır.)

Parametre	Birim	AT	BE	DK	FI	FR	DE	GR	IT	LU	NL	PO	ES	SE	UK
<b>partikül</b>	Mg/Nm <sup>3</sup>	20-34	34-50	40	50 (a,b)	35 50	15-25	30	50	50	30	77	30	50-150	40-50
		günlük / yarım saat	günlük	günlük			günlük	yarım saatlik		yarım saatlik	yarım saatlik	günlük	yarım saatlik	aylık	günlük
<b>TOC</b>	Mg/Nm <sup>3</sup>	50	49-75	20		20		20	5/ 20/ 150/ 300/ 600	30	40	50	20	20	20-50
		günlük / yarım saat	günlük	yıllık		yarım saatlik		yarım saatlik		yarım saatlik	yarım saatlik	günlük	yarım saatlik	3 saatlik	günlük
<b>HCl</b>	Mg/Nm <sup>3</sup>	10	20-30	65		60	10-25	60	30	30	10	10	60	2	10-50
		günlük / yarım saat	günlük	günlük		yarım saatlik	günlük	yarım saatlik		yarım saatlik	yarım saatlik	günlük	yarım saatlik	90 dakika	günlük
<b>HF</b>	Mg/Nm <sup>3</sup>	0.7	3-5	2		4	1-4	4	5	5	1	1	4	0.2	1
		günlük / yarım saat	günlük	yıllık		yarım saatlik	günlük	yarım saatlik		yarım saatlik	yarım saatlik	günlük	yarım saatlik	3 saatlik	günlük
<b>SO<sub>2</sub></b>	Mg/Nm <sup>3</sup>	140-400 c)	600-1000	300	150 a) 400 b)	1280	< 400	200	600	100	90 kg/sa	1300	200	200- 1700	600- 1500

13 AT: Avustralya, BE: Belçika, DK: Danimarka, FI: Finlandiya, FR: Fransa, DE: Almanya, GR: Yunanistan, LU: Lüksemburg, NL: Hollanda, PO: Polonya, ES: İspanya, SE: İsveç, UK: İngiltere

Parametre	Birim	AT	BE	DK	FI	FR	DE	GR	IT	LU	NL	PO	ES	SE	UK
		günlük / yarım saat	günlük	yıllık	aylık	yarım saatlik	günlük	yarım saatlik		yarım saatlik	10 gün	günlük	yarım saatlik	20 aylık	günlük
<b>NO<sub>2</sub></b>	Mg/Nm <sup>3</sup>	500 a) 800 b)	1000- 1800		1200 a) 1800 b)	1200	<800		1800	1600	2600	1300	300 ppm	400- 1600	900- 1500
		günlük / yarım saat	günlük		aylık	günlük	günlük	yarım saatlik		yarım saatlik	yarım saatlik	günlük	günlük	aylık	-
<b>Cd+Tl</b>	Mg/Nm <sup>3</sup>	0.05/ 0.05	0.1- 0.2/0.1- 0.2	0.2		0.05	0.05	0.05		0.2/0.2	0.05/0.05	0.1	0.05/0.05	0.0002/ 0.006	0.05 /0.05
		30 dakika/ 8 saat	günlük	yıllık		30 dakika/ 8 saat	günlük	30 dakika/ 8 saat		yarım saatlik	yarım saatlik	günlük		3 saat	günlük
<b>Hg</b>	Mg/Nm <sup>3</sup>	0.05	0.1-0.2	0.2		0.05	0.05	0.05		0.2	0.05	0.1	0.05	0.001	0.1
		30 dakika/ 8 saat	günlük	yıllık		30 dakika/ 8 saat	günlük	30 dakika/ 8 saat		yarım saatlik	yarım saatlik	günlük		3 saat	günlük
<b>Dioksin ve Furan</b>	Ng/m <sup>3</sup> TEQ	0.1	0.1			0.1	0.05	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

## 2. BÖLÜM: TERMOKİMYASAL YÖNTEMLERLE ATY'TAN ENERJİ GERİ KAZANIMI

Farklı tesislerden alınmış ATY'nın kimyasal ve fiziksel karakterleri benzer olsa da evsel atık beslemesinin içeriğinde bulunan bileşenlerin miktarları yıl içindeki mevsimsel ve bölgesel farklılıklara, yaşam standartlarına, atığın toplanma şekline göre gözle görülür biçimde farklılıklar arz etmektedir. Bunun yanı sıra üretim tesislerinde uygulanan ön işlemler ürün karakterini oldukça etkilemektedir. Cozzani ve diğ. (1995), özellikle plastik fraksiyonlarında meydana gelen değişiklikler yanma karakteristiklerini, yanma ısısını, tutuşma özelliklerini, termokimyasal işlemler sonunda çıkan ürünlere ilave olan kalıntılardaki kül özelliklerini ve termokimyasal süreçlerdeki ürün verimlerini doğrudan etkilediğini söylemektedir.

Oluşan farklılıkların giderilmesi için atık yönetiminde güncel olarak düzenlemeler yapılmaktadır. Bu düzenlemeler ATY'nın yüksek kalite standartlarına ulaşabilmesini amaçlamıştır. Özellikle atığın yüksek ısıl değere, düşük nem oranına, yüksek dönüşüm yüzdesine sahip olması ve kül oluşumuna sebep olabilecek inorganik madde içeriğinin ve kirletici madde emisyonlarının en aza indirilmesi temel hedeflerdendir (Lupa ve diğ, 2011).

Katı atık yönetiminde termokimyasal teknolojiler, katı atıkların hem hacminin küçültülmesi hem de elektrik, ısı-elektrik veya yakıt üretimi gibi enerjinin farklı formlarına dönüşebilmesi nedeniyle önemli bir yere sahiptir. ATY'nın termokimyasal prosesleri enerji kazanımının yanı sıra; katı atıkların gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşmesi olarak da tanımlanabilir. Bu prosesler oksijen gereksinimlerine göre piroliz, gazlaştırma ve yakma olarak sınıflara ayrılır. Wang, (2005) ATY'nın; sabit yoğunluk ve boyutu, taşıma kolaylığı ve yüksek ısıl değeri nedeni ile piroliz, gazlaştırma ve yakma sistemleri için iyi bir materyal olduğundan bahsetmiştir.

## 2.1 ATY'm Pirolizi

Termokimyasal proseslerin birinci basamağını piroliz oluşturmaktadır. En genel anlamda piroliz oksidatif olmayan bir ortamda gerçekleşen termal bozunma sureci olarak tanımlanabilmektedir. Hem gazlaşma teknolojilerinin hem de yanma teknolojilerinin başlangıç sureci olarak meydana gelmektedir. Bu nedenle yakma sistemleri için ve gazlaştırma sistemleri için geliştirilen dizayn ve parametreler atığın piroliz sureci gözlemlendikten sonra gerçekleşmelidir (Rezaiyan ve diğ, 2005).

Piroliz sonucunda elde edilen ürünler, karbon içeriği bakımından zengin olan katı ürünler ve yoğunlaşabilen veya gaz ürün olarak alınan uuculardır. Katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları kullanılan atık hammaddesine ve uygulanan piroliz koşullarına göre farklılık gösterir. Boyle (2004), yüksek ısıl değere sahip kaliteli yakıt karakterinde olan piroliz yağının ham petrolün yarısına eř bir enerji miktarına sahip olduğunu ikincil özelliklerine bağlı olarak alt fraksiyonlara ayırırılarak daha yüksek değerlere ulaştırılabildiğini ve ısısı ve gc üretiminde petrolün yerine kullanılabildiğini açıklamıştır.

ATY'm piroliz davranışını 500-900°C aralığında oluşan uçucuların hacmini ölçerek ve içeriğini analiz ederek alışan Yang ve diğ. (2001), sentez gazı içerisinde temel bileşenler olarak yüksek ısıl değere sahip CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ve C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oluşumunu incelemiştir. Char olarak da bilinen katı ürünlerin ise kok, karbon ve diğer inert materyalleri içeren katı fazlardan oluştuğu karbonca zengin oldukları ve sanayide veya tarımda farklı kullanım alanlarının olduğu bilinmektedir (Dennis ve diğ, 2006).

Piroliz rnlerinin miktar ve bileşiminde sıcaklık, ısıtma oranı, alıkonma suresi, katalizör tipi gibi parametreler önemli rol oynar. Sentez gazından hidrojenin üretiminde yüksek sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve yüksek uçucu faz alıkonma suresi gerekmektedir. Dennis ve diğ. (2006) bu parametrelerin, seçilen farklı reaktör tipleri ve ısısı transferi seçenekleri ile dzenlenebildiğini açıklamıştır.

Piroliz sureci kendi içinde hızlı ısıtma hızına bağlı olarak çeşitlere ayrılır. Hızlı piroliz genel olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Reaktöre beslenen atık hızlı bir şekilde inert ortamda ısıtılır.

Gaz, sıvı ve katı fazların hepsi için uygulanabilir ancak ana ürün gaz ve yoğun fazlı katrandır. Yavaş pirolizdeki ana ürün ise katı ürün olan char'dır. Karbonizasyon veya yavaş piroliz kullanılarak %35 verimle katı ürün elde edilebilir. Düşük sıcaklıkta flaş pirolizle %80'e kadar verimle sıvı veya gaz ürün elde edilebilmektedir (McKendry, 2002).

Termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile 500°C sıcaklıkta ve 30 dakikalık alıkonma süresinin sonunda ATY piroliz ürün miktarlarının yaklaşık %28'ini sıvı ürün, %30'unu yoğunlaşmayan hidrokarbon gazlar, %42'sini katı ürün olarak tahmin etmektedir. ATY'nin sabit yataklı reaktörlerinde aynı şartlarda pirolizi edilmesi ile de benzer sonuçların yakalandığı görülmüştür (Lin ve diğ., 1999).

ATY'nin pirolizi üzerine yapılan çalışmaların birçoğu piroliz sıcaklığının etkisi ile ilgilidir. ATY'nin tek kademeli pirolizinde piroliz sıcaklığının ürün verimine ve uçucu madde oranının değişimine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalar göstermiştir ki yüksek piroliz sıcaklığı, ATY'yi oluşturan bileşenlerin bozunma hızının ve gaz ürün veriminin artmasına sebep olmaktadır (Lai ve Krieger-Brocket, 1992). Bazı araştırmalarda ise piroliz sonunda oluşan katı ürünle alakalı çalışmalar mevcuttur. Yakma fırınlarının çalışma şartlarının katı ürün oluşumlarına etkisi incelenmiştir. Reaktör sıcaklığı 600°C'deyken char veriminin %40'a kadar çıktığı gözlenmiştir. Bunların yanı sıra reaktör sıcaklığının artması ile yanabilen madde oranının ve ısıl değerin azalış gösterdiği, piroliz süresinin de azaldığı görülmüştür (Dou ve diğ.).

ATY'yi oluşturan bileşenlerin, piroliz ürünlerine etkisi fazladır. Değişik bölgelerden alınan, farklı plastik/kağıt oranına sahip olan ATY'lerin pirolizi sonucu çıkan ürünlerin kalite ve miktarları da farklılık göstermektedir (Miskolczi ve diğ.). Şöyle ki; plastik/kağıt oranı arttıkça devolatilizasyonun arttığı görülmüş, yüksek miktarda yoğunlaşmayan gaz ve yakıt oranı ile düşük char miktarı ölçülmüştür. Sonuç olarak ATY'teki kağıt içeriği arttıkça char içeriği ve oluşan kül miktarı da paralel olarak artış göstermektedir. Ayrıca reaksiyon sürelerinin ürün verimine etkisi de 20, 40, 90, 120 dakikalık zaman dilimlerinde çalışılmıştır. Termal etkinin süresi arttıkça yine yüksek miktarda yoğunlaşmayan gazlar ve hafif yağların miktarı da artış göstermiş, katı ürün olan charın miktarı ise sabit kalmıştır. Gaz içeriğinde bulunan CO ve CO<sub>2</sub> azalırken, hidrokarbon içeriğinin arttığı gözlenmiştir.

Wang ve diğ. (2001) ATY'nin termokimyasal sistemlerinin tasarımı üzerine çalışma yapmıştır. Pirolizör ve yanma odası olmak üzere iki reaksiyon bölgesine sahip reaktörün tasarlanmasına yönelik çalışmalarda bulunmuştur. Atıklar, düşük sıcaklıklarda ATY'nin pirolizi için ısı kaynağı sağlayan kısmi yanmanın gerçekleştiği püskürtmeli hareketli yataklı pirolizöre beslenmiştir. Piroliz sonunda çıkan ürünler, yüksek sıcaklıklardaki yanma reaksiyonunun gerçekleştiği üst yanma odasında ikincil hava ile yakılmıştır. Böylece yakıt/hava oranı arttıkça piroliz gazlarının ürün veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca hava beslemesinin yapıldığı ikincil hava kaynağının oranı arttıkça yanma sıcaklığının etkilendiği buna bağlı olarak da gaz akışındaki CO ve NO<sub>x</sub> emisyonlarının da azaldığı görülmüştür.

Başka bir çalışma ise ATY'nin içeriğinde bulunan bileşenlerden kaynaklanan HCl oluşumu üzerinedir. Oluşan bu asit gazının hem çevresel olumsuz etki yarattığı hem de çeşitli ekipmanlarda hasara yol açtığı gözlenmiştir. Dört farklı içeriğe sahip ATY kullanarak püskürtmeli sabit yataklı reaktör kullanılarak çalışma yapılmıştır. ATY'lardan birinde farklı reaktör sıcaklıklarında PVC'den kaynaklanan HCl oluşumları gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıkla HCl konsantrasyonunun küçük bir oranda azaldığı gözlemlenmiştir. İkinci bir kaynak olarak NaCl bileşiğinin varlığında HCl oluşumu gözlemlenmiştir. Artan piroliz sıcaklığı ile pirolizörde bir azalma gözlenmediği hatta baca gazında görülen HCl konsantrasyonunun keskin bir şekilde artış gösterdiği görülmüştür. Genel olarak %80 oranında beslenen Cl yüksek sıcaklıklarda yandıktan sonra HCl oluşumuna sebep olur. Baca gazında oluşan ve NaCl'den kaynaklanan HCl oluşumunun PVC ile kıyaslandığında daha düşük konsantrasyonlarda üretildiği belirlenmiştir. Ayrıca TGA çalışmaları göstermiştir ki CaCl<sub>2</sub> yaklaşık olarak 600 °C'lerden 800°C'ye varan bir sıcaklık artışı ile zayıf termal stabiliteye sahiptir. Bunun nedeni ise ATY içeriğinde bulunan Ca(OH)<sub>2</sub>'in deklorinasyon oranının artan sıcaklıkla ani şekilde düşmesidir (Wang ve diğ, 2001).



## 2.2 ATY'ın Gazlaştırılması

En genel tanımı ile gazlaştırma, kısmi oksidatif ortamda gerçekleşen termal bozunma sürecidir. ATY'ın genel gazlaşma prensibine kısaca değinilecek olunursa; gazlaştırıcıya beslenen ATY içerisinde barındırdığı mevcut suyu %10 ila %20 arasında buhar fazına dönüştürür. Nem giderme işleminin ardından iki aşamadan oluşan bir termokimyasal gazlaştırma prosesine geçilir (Caputo ve Pelagagge, 2002). Besleme, gazlaştırma şartları altında direkt ya da dolaylı olarak ısındığı zaman, ilk olarak 600<sup>0</sup>C'nin altındaki sıcaklıklarda organik bileşiklerin içeriğindeki uçucu bileşenlerin pirolizi gerçekleşir. Piroliz esnasında hafif buharlaşabilen hidrojen zengin hidrokarbonlar yayılır ve katran, fenoller ve hidrokarbon gazları serbest kalır. Piroliz esnasında hammadde, orijinal karbon içerikli besleme maddelerinden daha yüksek hidrojen içeriği olan gaz ürün buharı ve katı karbon ürünü verecek şekilde termal olarak ayrıştırılır.

İkinci adımda char içerisindeki karbon buhar, hava ve saf oksijenle reaksiyona girer ve indirgenme tepkimeleri sonucunda H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O açısından zengin sentez gazları ile hidrokarbon gazları oluşur (Klein ve Themelis, 2003; Rezaiyan ve Cheremisinoff, 2005).

Sentez gazları, elektrik ya da buhar üretimi için yakıt olarak veya asit üretimi, glikol, amonyak, metanol, hidrojenasyon, metalurjide indirgeyici gaz, ilaç sanayisi gibi pek çok sektörde kimyasal maddelerin temel yapıtaşı için kullanılabilirler. Hava ile karıştığı zaman benzin ya da dizel motorlarda hemen hemen hiçbir değişiklik yapılmadan kullanılabilir.

Gazlaştırma prosesi yakma ile kıyaslandığında atık bertarafı için çevre dostu ve modern bir seçenektir çünkü sentez gazları temizlendiği için NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub> gibi kirleticilerin salınım miktarı daha azdır.

Gazlaştırma ürünlerinden sentez gazları, kojenerasyon tesislerinde buhar türbinleri ile elde edilen verimlerden daha yüksek bir verimde gaz türbinleri ya da motorlarında yanabilmektedir. Sentez gazları anaerobik çürütme (biyometanizasyon) ile üretilen biyogazla karşılaştırıldığında daha yüksek ısıl değere sahiptir ayrıca gaz motorları ve türbinlerinde daha iyi yanar.

Gazlaştırma sonucu oluşan küçük karbon granülleri ve kül gibi yan ürünler genellikle tehlikesiz olup, stabilizasyon veya yol iyileştirme malzemesi gibi kullanılabilir. Girdi malzemenin %80'i sentez gazına dönüştürülür. Geleneksel kömür gazlaştırma teknolojileri ile karşılaştırıldığında elektrik üretiminde megavat başına CO<sub>2</sub>'de %50, NO<sub>x</sub>'de %10 ve SO<sub>x</sub>'de %90 daha az emisyon avantajı sağlar (Tezçakar ve Can, 2010).

ATY'nin gazlaştırılması üzerine yapılan çalışmalar henüz yeterli değildir ve devam etmektedir. Literatürde en çok çalışılan konular ise çalışma şartlarının sentez gazlarının verimleri üzerine etkisidir.

Gazlaştırma sıcaklığının ürün dağılımına etkisi ürün gazlarının ısı değeri ve dağılımlarında farklı oluşumlara sebep olmuştur. Isıl değer bazında ele alınacak olursa düşük gazlaştırma sıcaklığında üretilen ürün gazlarının ısı değeri, yüksek sıcaklık prosesinden üretilen ısı değerlerinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Dalai ve diğ., 2008).

Gazlaştırma proses sıcaklığının, ürün verimine etkisi üzerine başka bir çalışmada ise sıcaklık arttıkça, yanabilen gaz bileşenlerinden enerji kazanım verimlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak ürün gazların ısı değerlerinin 600-700°C aralığında maksimum verime ulaştığı tespit edilmiştir (Hernandez-Atonal ve diğ., 2007).

ATY'nin gazlaştırma prosesindeki ürün dağılımı bazında yapılan çalışmalarda ise CO için maksimum ürün veriminin 675°C sıcaklıklarda, H<sub>2</sub> için maksimum ürün veriminin ise 750°C sıcaklıklarda gözlemlenmiştir. Ayrıca farklı buhar/atık oranları ile taşıyıcı gaz oranlarının ürün dağılımı üzerine etkisi tartışılmış, buhar/atık oranının ürün gaz verimine etkisinin büyük olduğu ancak taşıyıcı gazların pek de bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir (Dalai ve diğ., 2008).

Dalai ve diğ. (2008), farklı ATY örnekleri kullanarak sabit yataklı gazlaştırıcıda atmosfer basıncında gazlaştırma prosesleri çalışmıştır. ATY'nin ana bileşenlerinden olan plastik ve selüloz gibi fraksiyonların gaz ürün veriminde çok önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. İçeriğinde daha fazla karbon ve hidrojene sahip olan ATY'lerin daha fazla oranda sentez gazı ürettikleri gözlemlenmiştir.

Kinoshita ve diğ. (2004), ATY'nin gazlaştırılması ile ilgili yaptığı çalışmalarda, gazlaştırıcı yatağın yüksekliği arttıkça ürün gazlarından H<sub>2</sub> ve CO oluşumunun arttığını fakat char-CO<sub>2</sub> reaksiyonu ve plastiklerin kreking reaksiyonu sonucunda oluşan CO<sub>2</sub> gazlarının oluşumunda azalma gözlemlendiğini fark etmiştir.

Piao ve Aono, (2000), gazlaştırıcıya beslenen hava oranının artması ile akıcı gazdaki CO konsantrasyonunun arttığı belirlenmiş ancak gazlaştırıcıya ikincil hava beslemesinin enjekte edildikten sonra ise CO konsantrasyonunda düşüş gözlemlenmiştir.

### **2.3 ATY'nin Yakılması**

Genel anlamda yanma işlemi, organik bir bileşiğin oksijen varlığında ekzotermik reaksiyonu olarak tanımlanabilir. Atıkların yakılması prosesi çok eski zamanlardan kalma ve günümüzde hala devam eden bir işlemdir. İlk zamanlarda yakma prosesi işlem görmemiş katı atıkların hacim azaltılması, stabilizasyon, patojen mikroorganizma giderimi gibi amaçlarla kullanılmaktaydı. Günümüzde ise bu işlemlere ilave olarak işlenmiş evsel atık ATY formuna kavuşturulduktan sonra yakma sistemlerinde enerji geri kazanımı için kullanılmaktadır.

Yanma işlemi sonucunda çıkan ürünleri elektrik, ısı şeklinde alabilen enerjinin formları, baca gazı olarak bilinen C, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, S, SO<sub>2</sub> ve katı halde kalan, taban külü olarak bilinen malzemelerle cam, taş gibi hiç yanmayan kalıntılar oluşturmaktadır. Giren atıkların ısı değerinin % 70'i ila % 80'i enerji olarak değerlendirilebilir (Akpınar, 2006). Geri kalan kısmı ise, fırının termik ısıları, cüruf ısısı, yakılmayan malzeme ve baca gazının ısı kaybı olarak kaybedilir. ATY yakılarak oluşan sıcak baca gazlarından ekonomizerler ve hava ön ısıtıcıları, atık ısı kazanları gibi farklı şekillerde enerji geri kazanımı mümkündür. Isı geri kazanım sistemlerinden sıcak su veya buhar üretilebilir. Sıcak su düşük sıcaklıkta endüstriyel ve yerel ısıtma amaçlı kullanılabilir. Buhar ise çok yönlüdür, ısıtma amaçlı kullanılabilirdiği gibi elektrik üretimi için de kullanılabilir (Çevre ve Orman Bakanlığı Resmi Sitesi: [www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/evsel/4.doc](http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/evsel/4.doc)).

Yakma sistemlerinin dizayn parametrelerinin iyi tasarlanmış olması gerekmektedir. Oksijenin yetersiz olması eksik yanmaya yol açmaktadır ve bu nedenle yanma havasının miktarı önemlidir. Ayrıca eksik yanma sonucu enerji geri kazanım verimliliği de olumsuz etkilenir.

ATY üretim tesislerinde atıklara uygulanan mekanik işlemlerin yakma verimliliği üzerine pek çok etkisi bulunmaktadır. ATY'nin yoğunluğundan kaynaklanan yetersiz alıkonma süresi ile nem ve yanmayan fraksiyonların tam olarak ayrışmamasından kaynaklanan düşük ısı değer gibi olumsuz etkiler söz konusudur

(DEFRA Resmi Sitesi:

[https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/181825/pb13889-incineration-municipal-waste.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/181825/pb13889-incineration-municipal-waste.pdf)).

Grammelis ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmalar sonucunda, ATY'nin içeriğindeki metal fraksiyonlar iyi ayrıştırılmadan yakılması durumunda, yanma sonucu zehirli buhar veya zehirli metal parçacıklarının oluşabileceği kanısına varmışlardır.

Bu nedenle ATY'nin başlangıç yanma sıcaklığı, maksimum yanma oranı, toplam dönüşüm oranı gibi yanma davranışlarının, proses kontrolü ve çevresel etki açısından iyi araştırılması gerekmektedir.

ATY'nin, yakma sistemlerinde doğrudan yakılabileceği gibi birlikte yakma işlemine de tabi tutulabildiği önceki bölümlerde bahsedilmişti. ATY için en yaygın birlikte yakma uygulamaları çimento fabrikaları, birleşik güç tesisleri, merkezi ısıtma tesisleridir. Böylece çöp sahalarında depolanan atık miktarı azalır ve bu tesislerin yakıt maliyetleri düşer. Fakat ATY'nin Avrupa Komisyonu raporunda ATY için gerekli kalite standartlarının uygulanması gerektiğine dikkat çekilmiştir. Minimum kalite standardına sahip ATY'lar için zehirli emisyon kontrolü ve çimentodaki ağır metallerin kontrolünün yapılması gerekmektedir. Gendebien ve diğ. (2003) atık yakma yönetmeliği uygulaması kapsamında ATY'nin çimento fabrikalarında %20 oranına kadar kullanılabileceğini tespit etmiş, ancak söz konusu atığın yüksek nem içeriğinin prosese bağlı olarak sürekli kontrol altında tutulması gerektiği sonucuna varmışlardır.

ATY'nin birlikte yakılması genel olarak kömür, biyokütle, talaş tozu, çimento fırınlarında kullanılan klinkerler gibi yakıtlarla karıştırılarak yapılmaktadır (Ferrer ve diğ., 2005). Ancak bu karışımların yakıt bileşenlerinin sahip olduğu yanma karakteristiklerinin tanımlanmasının zorluğu nedeni ile yanma davranışları hala araştırılmaya devam etmektedir. Kimi çalışmalarda ATY'nin daha avantajlı olduğundan bahsedilirken bazılarında ATY'nin yarattığı olumsuz etkilerden söz edilmektedir.

Grammelis ve diğ. (2009) çalışmasında ATY'nin yanma davranışlarını incelemiştir. Yaptığı çalışmalar sonucunda ATY karışımlarının yanma reaksiyonlarında linyitle kıyaslandığında ısı değerlerinde hafif bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Ghan ve diğ. (2009), ATY-kömür karışımlarının endüstriyel işletmelerde yakılması sonucu emisyon değerinin düşük ve ısı değerinin yüksek olması sebebiyle kömür ile kıyaslandığında daha çevreci olduğundan bahsetmiştir. Akışkan yataklı fırınlarda ATY ve kömür karışımlarını birlikte yakmıştır. Bu durumda ATY ve kömürün harmanlanarak dengeye geldiğini ve yüksek yanma verimine yol açtığını gözlemlemiştir. Ancak yapılan çalışmaların bir bölümünde ise çevresel etki değerlendirmesinde ATY'nin kömür gibi geleneksel fosil kökenli yakıtlarla kıyaslandığında daha olumsuz etkilere sebep olduğundan da bahsedilmiştir.

Örneğin Salmenoja (2000), çalışmalarında ATY'nin içinde bulunan klor, alkali ve civa, kurşun gibi toksik metal konsantrasyonlarına sahip inorganik bileşenlerin yanma esnasında kısmen buharlaşarak kimyasal reaksiyonlarla fiziksel dönüşümlere sebep olacağından bahsetmişlerdir. Sonuç olarak yoğunlaşan uçucu külün çökeleceğinden veya yakma sistemlerindeki yatağa katılacağından bahsetmişlerdir. Nielsen ve diğ. (2000) klorun çökelti şeklinde kalmayan HCl formunda veya üst ısıtıcılarda çökelen alkali klorürü şeklinde uçucu hale gelmesinden bahsetmektedir. Meydana gelen bu formların, saf tuz bileşiklerinin erime noktasından daha düşük sıcaklıklarda bile korozyona sebep olabileceğinden bahsetmiştir. Brereton 1996 yılında yaptığı çalışmada ise ATY'nin diğer yakıtlarla kıyaslandığında daha fazla ağır metal emisyonu eğilimi gösterdiğini belirtmiştir.

ATY'nin içeriğindeki plastik fraksiyonlar genel olarak; PE, PET, PA, PP, PC, PS, PVC'den oluşmaktadır (Heikkinen, 2005). ATY'nin içeriğindeki plastik fraksiyonların HCl oluşumunun azaltılması için bilinmesi gerekmektedir.

Cozzani ve diğ. (1996), ATY içeriğindeki plastik fraksiyonun en fazla PE'den kaynaklandığını belirtmektedir. Bunun tersine Aracil ve diğ. (2005), ATY'taki Cl içeriğinin %38-66 kadarının PVC'den kaynaklandığını belirtmektedir. Bu orandan kaynaklanan sıkıntının ise yanma esnasında kazanda ve ısı değiştiricilerde korozyona yol açan HCl oluşumu olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle ATY içeriğindeki PVC'nin zararlı olduğu tespit edilmiştir ve yanma verimini azaltıp, yakıtın termal süreçlerden geçmesi esnasında benzen gibi kanserojen bileşiklerin oluşumuna sebep olduğu belirtilmiştir.

Ferrer ve diğ. (2005) ise yaptığı çalışmalarda ATY'ı akışkan yataklı reaktörde yakarak klorun oluşturduğu okelme problemlerini belirlemiştir ve kömür kalitesi optimizasyonu ile problemlerin çözümüne yönelmiştir. alışmalar neticesinde beslemeye kimyasal madde eklemektense kömür külünde mevcut bulunan koruyucu bileşenlerin kullanılmasını önermiştir.

ATY'ın kömürle karışmasının klordan kaynaklanan okelmeleri önemli ölçüde engellediğini ve zayıflattığını ne sürmektedir.

Yakma uygulamaları verimli olmasına rağmen yüksek oranda baca gazı emisyonları, dioksinleri, furanları içerdiği için evre sorunları doğurmaktadır. Bu sorunlar karmaşık ve yüksek maliyetli yatırımlar içeren baca gazı arıtma mekanizmaları gerektirmektedir. Yakma uygulamaları gazlaştırma ve pirolizle kıyaslandığında buhar çevrimi soğutma suyu için çok fazla su ihtiyaı gerektirmektedir. Yanma işleminin ardından girdi olarak beslenen atığın ortalama yarısı pek çok toksik ve ağır metalleri bünyesinde barındıran kül olarak kalmaktadır. Oluşan külün giderilmesi kompleks bir hal almaktadır. Toraman ve Topal, (2005), gazlaştırma ve piroliz proseslerine bakıldığında yakma proseslerinin ilk yatırım maliyeti uygun gibi görünse de uzun vadede düşünüldüğünde veriminin düşük olduğunu belirtmiştir.

Tüm bu seçenekler göz önünde bulundurulduğunda yakma işlemi yerine gazlaştırma ve piroliz gibi çevreci teknolojilerin kullanılması daha avantajlıdır. Ancak katı atık yakma tesisleri, enerji üretimi, buhar veya elektrik satışını da hedefleyecek şekilde tasarlandığı zaman ve atık yakıtın alt ısıl değerisi ile yakılması uygun atık fraksiyonlarının istenildiği şekilde belirlendiği takdirde avantaj sağlayacaktır.

### **3. BÖLÜM: ATY'IN ÖN İŞLEMLERLE TERMOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ**

#### **3.1 ATY'ta Kül Oluşumu**

ATY, oldukça yüksek miktarda kağıt ve plastik fraksiyonuna ve yüksek ısıl değere (kağıt yaklaşık 17,460 J/g; plastik yaklaşık 37,250 J/g) sahiptir. Ayrıca yakıcılarda ve kazanlarda hasara sebep olabilen ve egzoz gazlarının kalitesinde ciddi olumsuz etkilere sebep olabilecek, oldukça yüksek miktarlarda kül içeren materyallerden oluşmaktadır (Diaz ve diğ. 2005). Aynı miktar enerji üretiminde, ATY'ın yanması sonucunda oluşan kül, kömürün yakılması sonucuna oranla 4-6 kat daha fazladır. Bunun sebebi ise ATY'ın, her biri farklı karakterlere sahip pek çok materyalin kombinasyonlarından meydana gelmesidir. Tolay (2012), çalışmasında ATY'ın biyokütle ya da kömür gibi daha homojen katı yakıtlarla kıyaslandığında verimli yanmasının sürdürülebilirliğinin daha zor olduğunu belirtmiştir. Bu nedenle, ATY'ın birlikte yakma sistemlerinde kömür ile beraber yakılması durumlarında bile ilave olan külün sorumluluğu bazı düzenlemelerle ele alınmak zorundadır. ATY ham katı atıklardan daha homojen olmasına, yanma bakımından temiz veya yüksek kalitede yakıt olarak ele alınmasına rağmen gerekli yasal düzenlemelerin kontrolsüz bırakılmaması gerekmektedir. Çevre kirliliği için getirilen yasal düzenlemeler kapsamına ATY içerisindeki kül içeriği ve kompozisyonu da dahil olmaktadır. Atık külünün fiziksel ve kimyasal bileşimleri genel olarak atık beslemesinin karakterizasyonuna, çalışma şartlarına, yakma sistemlerinin tipine ve hava kirliliği kontrol sistem tasarımına bağlıdır (Rocca ve diğ. 2011).

Literatürde yer alan çeşitli çalışmalara bakıldığında ATY'ın yanması ile üretilen taban külü miktarının yaklaşık olarak orijinal atığın %20-30'unu oluşturduğu görülmüştür (Sabbas ve diğ. 2003; Rink ve diğ. 1995; Rocca ve diğ. 2011).

Atıktaki külün içerisinde çeşitli formlarda en temel bulunan elementler (Ca, Si, Al, Mg, Na, Fe, K, Mn, Cl), ağır metaller (Zn, Cu, Pb, Ni, Cd) ve çeşitli oksianyon şeklindeki metalloidler (Cr, Mo, Sb, As, V) gibi inorganik maddelerin bulunduğunu gözlemlemiştir.

Bu inorganik maddeler kül içerisinde çeşitli formlarda bulunur. Örneğin; silikatlar ( $\text{SiO}_2$  v.s.), inorganik tuzların hemen hemen tümü oksitleri halinde ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  v.b.), magnezyum, ( $\text{MgO}$ ); demir, demiroksit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) veya pirit şeklinde kükürde bağlı olarak bulunur (Mukherjee ve Borthakur, 2001).

$\text{CaO}$ , %46'lık bir oranla kentsel katı atık yakma sistemlerindeki uçucu külün en bol bulunan bileşeni olurken;  $\text{SiO}_2$  %49'luk oranla kentsel katı atık yakma sistemlerindeki taban külünde en bol bulunan bileşendir (Lam ve diğ. 2010).

Çinko ve kurşun külde en çok bulunan ağır metallerdir. ATY'a doğru bir ön iyileşme yapılmadığı takdirde bu metaller çevre için zararlı olmaktadır. Metallerin yanma esnasındaki buharlaşma oranlarından ve uçucu kül partiküllerinin yüzeyindeki metal adsorpsiyonlarından dolayı genellikle uçucu küldeki ağır metal içeriği taban külündeki içerikten daha fazladır.

ATY içinde bulunan inorganik fraksiyon ATY'ın piroliz ürünlerinden elde edilen aktif karbonun adsorban olarak kullanımında problemlere sebep olmaktadır. ATY'ın ekonomiye kazandırılmasını amaçlayan piroliz, gazlaştırma, yakma v.s. gibi yöntemlerin uygulanması sırasında ve elde edilen ürünlerin verimliliğinde atıktaki kül içeriği olumsuz yönde rol oynar. Lungwitz ve Werther, (1998); Jeyaseelan ve Lu (1996), yaptıkları çalışmalarda yüksek kül içeriğinin başka bir deyişle inorganik madde miktarının fazla olmasının piroliz yöntemiyle adsorban madde eldesinde ürünün adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasına neden olduğunu görmüşlerdir.

Rocca ve diğ. (2011) farklı çalışma şartlarının farklı kül içeriğine sebep olduğunu belirtmiştir. Daha açık bir tanımla, ATY'ın yakılması ve gazlaştırılması sonucu oluşan kül kompozisyonu arasındaki farklılıklara değinilmiştir.

Deneysel sonuçlara bakıldığında her iki külde de temel elementlerin oldukça benzer olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak sıcaklık gibi çalışma parametrelerinin bu değerleri etkilediği görülmüştür.



Gazlaştırma sonucu elde edilen kül miktarı normal seyrederken, yakma sonucunda oluşan külün içerisindeki Zn, Pb, Cu, Cl konsantrasyonlarının normal değeri aştığı gözlemlenmiştir.

Kül içeriği arttıkça, yakıt içerisindeki yanıcı (karbonlu) madde oranı azalmakta ve buna bağlı olarak atığın ısı değeri düşmektedir. Bu da beraber veya tek başına yakma uygulamalarının verimliliğini etkileyerek kullanılan atıklardan elde edilecek enerji girdisini azaltmaktadır.

Gazlaştırma uygulamalarında ise yüksek kül içeriği atıktan elde edilen gazın miktarının azalmasına sebep olarak uygulamanın verimliliğini düşürmektedir (Brunner, 1980). Bu yüzden atığın kullanımıyla ilgili alternatif yöntemlerin gelişmesine paralel olarak, bu yöntemlerin verimliliğini etkileyen atığın yüksek kül içeriği istenmeyen bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır.

### **3.2 ATY'taki Kül Miktarının Ön İşlemlerle Giderilmesi**

ATY farklı atıklardan oluştuğu için yanabilen fraksiyonunun yanında mutlaka yanamayan bir fraksiyon da içermektedir. İnorganiklerin ATY içindeki varlıkları kaçınılmazdır. Yakma işleminde mevcut inorganiklerin büyük kısmı reaktörde korozyona, çöküntüye ve topaklaşmaya sebep olabilmektedirler. Ayrıca piroliz işlemiyle elde edilmesi söz konusu olan charın pratikte daha fazla kullanım alanı bulması için ATY içindeki inorganik fraksiyonun azalması gerekmektedir.

Hwang ve Matsuto, (2005) yaptıkları çalışmada fiziksel ve kimyasal bileşenleri farklı olan ATY'ları altı grupta toplamıştır; ilk grup genel olarak biyokütle kökenli atıklardan oluşmuştur, ikinci grup genel olarak kağıt ve elyaf atıklarından, üçüncü grup karışık halde biyokütle, kağıt, plastik atıklarından, dördüncü gruba bakıldığında plastik atıkları baskındır, beşinci grup yanmayan maddelerden, altıncı grup ise atık çamurdan oluşmuştur. Biyokütle ve kağıt atıklarının bileşimi arttıkça, sabit karbon ve uçucu maddenin de arttığını gözlemlemişlerdir. Ahşap kökenli birinci grup atıklardan türetilmiş charın üst ısı değerini 5500 kcal/kg olarak gözlemlemişler ve bu durumu yüksek sabit karbon ve düşük kül içeriğine sahip olmasına bağlamışlardır.

Aynı çalışmada kağıt ve elyaf atıklarından oluşan atığın kül oranı (ağırlıkça %6-13), plastik atıklarla kıyaslandığında oldukça yüksek çıkmıştır. Bu durum da plastiklerin yüksek ısı değerlerinin bir yansıması olarak gösterilmiştir.

Atıktaki kül kalitesinin iyileştirilmesi için ve atıkların verimli kullanımlarını arttırmak için çeşitli metotlar geliştirilmektedir. Bu metotlar genel olarak yıkama ve liç proseslerini içermektedir.

### **3.2.1 Yıkama ve Liç prosesi**

Liç prosesi anlam olarak incelendiğinde katı içerisinde sıvı geçirme yolu ile belli bir süre ve hızda karıştırarak sıvıda çözünen maddeleri katıdan ayırıp uzaklaştırma olarak ifade edilmektedir. Bu proses külü, klorürü, tuzları, alkali ve ağır metal içeriğini su ve asit gibi çözeltiler kullanarak azaltmayı amaçlamıştır. Kirleticiler prosese ve kısmen sıcaklığa bağlı olarak hem taban külünde, hem de uçucu külde bulunabilir. En temel amaç ise klorün yok edilmesidir çünkü klor, termokimyasal proseslerde kullanılan ATY'nin kül kalitesini etkilemektedir.

Bu proses, ağır metallerin çözüldükten yeniden elde edilmelerine de destek olmaktadır. Ağır metallerin geri dönüşümlerinin kesinleşmesi için konsantrasyonları yüksek olmalıdır. Ağır metallerin liç işlemi çözücü solvent tiplerine, pH'a ve katı-sıvı oranına bağlıdır. Haiying ve diğ. (2007)'e göre liç çözeltisindeki pH artışı ağır metallerin çözünürlüğünü düşürür ve metal hidroksitlerin oluşumuna sebep olur.

## 4. BÖLÜM: DENEYSEL METODOLOJİ

### 4.1 Materyal Özellikleri

Bu çalışmada Çimentaş Grup şirketlerinden olan Süreko Recydia A.Ş. tarafından üretilen ATY kullanılmıştır. ATY üretiminde kullanılan atıklar Manisa Kula bölgesinden gelen evsel katı atıklardır.

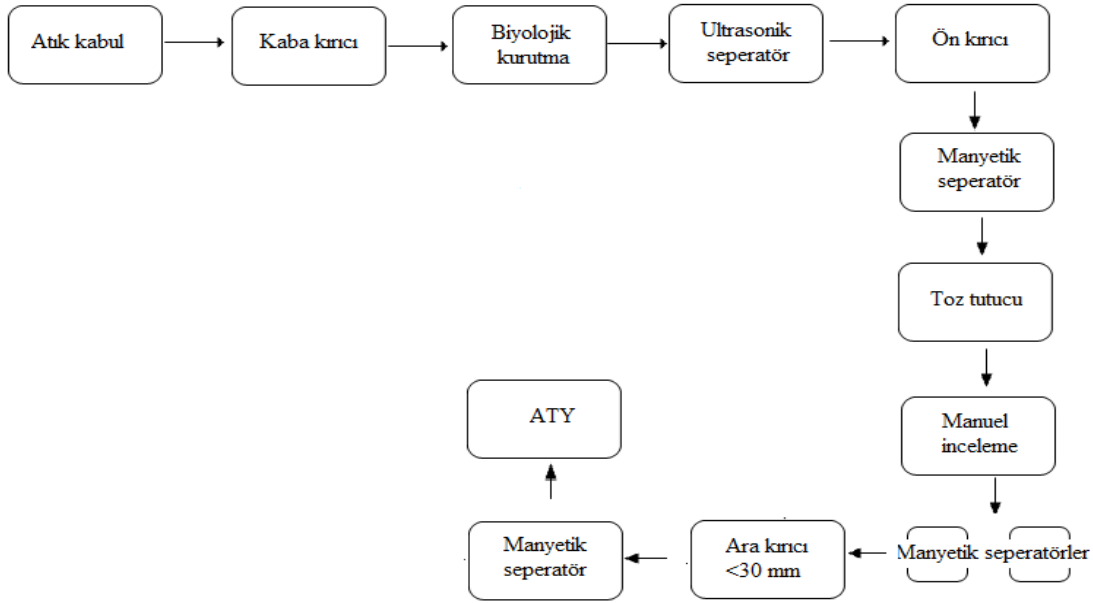
Süreko Recydia A.Ş.'nin ATY üretimi belediye araçlarının Manisa Kula'dan toplanan evsel katı atıkları Süreko Recydia A.Ş.'nin atık işleme ve ATY üretim tesisine getirmesiyle başlar. İşletmeye getirilen atıklar atık kabulü yapmak üzere tartıma alınır. Bu esnada ilgili yönetmeliklere uyup uymadığı ve atık/kod uyumu kontrol edilir. Tartım yapıldıktan sonra tarayıcılarla radyoaktif kontrol yapılır. Ara depolamaya alınmak üzere içerisinde bulunan halı, mobilya, beyaz eşya gibi büyük atıklar ayrılır.

Ara depolamada koduna ve cinsine göre ayrılan atıklar daha sonra kaba kırıcıya alınıp büyük parçaların küçültülmesi sağlanır. Ardından biyolojik kurutma bölgesine sevk edilir. Bu bölge, yan yana dizilmiş 4 adet odadan oluşmaktadır. Odaların alt kısımlarında bulunan fanlardan sıcak hava takviyesi yapılır. Oksijen oranı %10, sıcaklık 30°C olacak şekilde atığın nemini %20'ye düşürülmesi, kalorisinin artırılması amaçlanmıştır. Her bir odada bir hafta bekleyen atık bir haftanın ardından yan odaya taşınır, bu şekilde dört haftalık süreçten geçen atıkların nem oranlarının %20'ye düşürülmesi sağlanır.

Kalori değerlerine göre tekrar depolara ayrılan atıklar ATY hammadde hazırlama ve stok tesisine getirilir. Tesise gelen atıklar konveyöre alındıktan sonra ultrasonik seperatörlerden geçirilir ve metaller ayrıştırılır. Ardından ön kırıcıda bulunan bıçaklar aracılığıyla bağlı poşetler kesilerek atıkların serbest kalması sağlanır.

Tekrar manyetik seperatörden geçirilen atıklar ardından toz tutucudan geçirilerek içerisindeki küçük partiküllerden arındırılır.

Bir sonraki adımda sert malzemelerin ayrılıp ayrılmadığı manuel olarak kontrol edilir. Birbirine paralel iki manyetik seperatörden daha geçtikten sonra son kırıcıya getirilen atıklar boyutları 30 mm'den küçük olacak şekilde ara kırıcıdan geçirilir. Tüm bu işlemler sonucunda geri dönüştürülemeyen temel bileşenleri poşet, kağıt ve tekstil malzemelerinden oluşan enerji içeriği yüksek fraksiyon, kaba kırıcı, seperatör ve son kırıcı aşamaları sonrasında ATY'ı oluşturur.



**Şekil.4.1** Süreko Recydia A.Ş. Atık Bertaraf ve Geri Kazanım Tesisi Akış Şeması.

## 4.2 Deneysel Metot

### 4.2.1 Liç işlemi ve jar testi

Liç çözeltisi olarak saf su ve %2, %5 ve %10'luk derişimlerde HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanılmıştır. Sabit tartıma getirilmek üzere yıkanıp etüvde kurutulan beherler hazırlanmıştır. Hazırlanan beherlere beşerli gruplar şeklinde 6 g nemli ATY numunesi ve 200 ml liç çözeltisi konularak her beşli grup için sırasıyla 1 saat, 5 saat, 7 saat, 12 saat ve 24 saatlik karıştırma süreleri seçilmiştir. Belirlenen sürede numuneler jar testi cihazında karıştırılmıştır.

Bu amaçla laboratuvar çalışmaları esnasında:

ATY'ın Karakterizasyonu:

- Isıl değer tayini,
- Kül analizi,
- Elementel analiz,
- Piroliz karakteri için termal analiz (TGA/DTA),
- Yanma karakteri için termal analiz (TGA/DTA) işlemlerini içermektedir.

Liç işleminde çıkan ATY'a Uygulanan işlemler:

- Isıl değer tayini,
- Kül analizi,
- Elementel analiz tayini,
- Piroliz karakteri için termal analiz (TGA/DTA),
- Yanma karakteri için termal analiz (TGA/DTA)dir.

### **4.3 Numune Hazırlama**

ATY'ın analizlerinde 250 $\mu$  'dan küçük boyuta ihtiyaç duyulduğu için önce ATY kurutulmuş, sonra boyutu, parçalayıcı ile küçültülmüş, ardından da eleme ile boyutlandırma yapılmıştır.

#### **4.3.1 Nem giderme**

ATY numunelerinin konulacağı petri kapları kirlilikleri giderilip, etüvde kurutulup sabit tartıma getirilmiştir. Petri kaplarına yeterli numuneler yerleştirilip etüv sıcaklığı 104 $\pm$ 3 $^{\circ}$ C'ye ayarlanmıştır. Sabit tartıma gelebilmesi için numunelere 12 ve 24 saatlik kurutma işlemleri uygulandıktan sonra en doğru kurutma işlemi olarak belirlenen 24 saatlik kurutma uygulanmıştır.

### **4.3.2 Parçalama ve boyutlandırma**

Kurutma işlemi uygulanan numuneler Waring markalı öğütücüden geçirilerek boyutları küçültülmüştür. Ardından por boyutu 250 $\mu$  olarak belirlenen elekten geçirilmiştir. Yapılan analizlerde kurutulup öğütülmüş ve 250 $\mu$ 'dan küçük boyuta sahip numuneler kullanılmıştır.

### **4.4 Isıl değer Analizi**

Isıl değer analizi bir maddenin birim kütlesinin tam yanması sonucunda ortaya çıkan ısı miktarının hesaplanması ile yapılmıştır.

Bombalı kalorimetre ile ısı değer tayini IKA C5000 markalı bombalı kalorimetre cihazında isoperibol modda ASTM D 5865 standardı uygulanarak yapılmıştır. Prensip olarak konulan numune kütlesi ve özgül ısını kullanarak, bombanın dış yüzeyindeki su banyosunda meydana gelen ısı farkı aracılığı ile madde tarafından alınan veya verilen ısı enerjisini numunenin kalori cinsinden üst ısı değerinde ölçmektedir.

### **4.5 Kül Analizi**

Kül analizine başlamadan önce porselen krozelerin sabit tartıma gelmesi gerekmektedir. Bunun için öncelikle krozeler tartılarak sıcaklığı 575°C olarak ayarlanan muffle fırında nemi giderilmiştir. Desikatöre alınıp soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Bu işlem, iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana dek devam etmiştir.

Hazırlanmış olan numuneden yaklaşık olarak 0,5 g örnekler tartılarak krozelere konulmuştur. Sabit sıcaklıkta doğrudan yakma olarak geçen ASTM E 1755-01 metodu kullanılarak fırın ısıtma hızı 10°C/dk fırın sıcaklığı 575°C sıcaklığa ulaştıktan sonra 4 saat boyunca yakılmıştır. Numunenin seçilen metot kapsamında 4 saat sonucunda sabit tartıma geldiği gözlenmiştir.

#### **4.6 Elementel Analiz**

Elementel analiz ASTM D 5373 metotuna göre Leco CHN-S 628 Series markalı cihaz ile yapılmıştır. Mikrogram hassasiyetli analitik terazi ile darası alınan kalay kaplara 0,1 g numune yerleştirilip gerektiği gibi katlanmıştır. Cihazda yer alan software'e gerekli bilgiler girildikten sonra numuneler oto örnekleyiciye yerleştirilmiştir. Analiz için gerekli fırın sıcaklığı 950°C olarak ayarlanmıştır.

#### **4.7 Termal Analiz**

Yapılan alışmada Exstar SII TG/DTA 6300 marka cihaz kullanılarak termal analizler yapılmıştır. TGA ve DTA analizlerin hepsi 20°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900°C'ye çıkılarak piroliz için azot ortamında, yakma için de oksijen ortamında 15 dakika bekletilerek yapılmıştır.





## 5. BÖLÜM: DENEYSEL BULGULAR

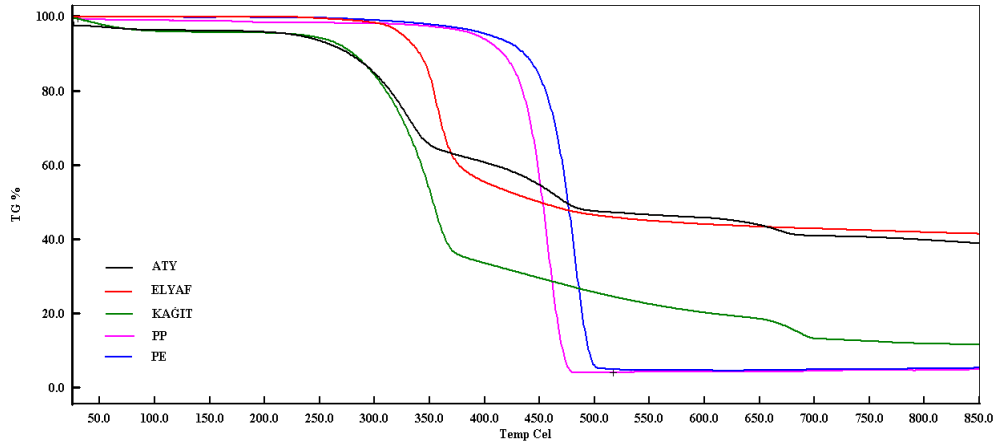
### 5.1 ATY'ın Karakterizasyonu

Atıktan türetilmiş yakıt heterojen bir karışımdır. Karışımdaki materyallerin farklı boyutlarda ve karakterde olması hem boyut küçültme hem de boyutlandırma işlemlerinde zorluk çıkartmaktadır. Bu nedenle karakterizasyon işlemi çok zahmetli olup elde edilen veriler tüm ATY'ı temsil edemez. Bu sebeplerden ötürü çalışmada fazla miktarda ATY karıştırılmış, mümkün olduğunca homojen örnekleme yapmaya özen gösterilmiştir. Süreko Recydia A.Ş.'den alınan ATY'ın karakterizasyonu Çizelge 5.1'de verilmiştir.

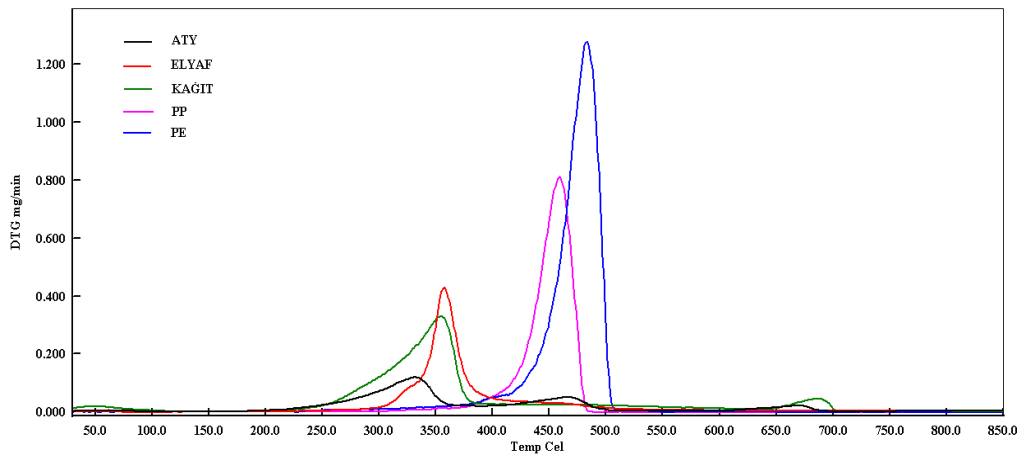
**Çizelge 5.1** ATY'ın karakterizasyonu.

<b>Analizler</b>	
Isıl değer (cal/g)	3461
<i>Kısa analiz (%w)</i>	
Nem	3,6
Kül	34,2
Uçucu madde	56,3
Sabit karbon	5,9
<i>Nihai analiz (%w)</i>	
Karbon	31,3
Hidrojen	4,4
Azot	1,7
Kükürt	0,4

Daha önceden de belirtildiği gibi ATY'ı oluşturan bileşenlerin bireysel karakterleri ATY'nin karakterizasyonuna doğrudan etki eder. Çalışmada kullanılan ATY'nin düşük karbon yüzdesi biyokütle atıklarınca zengin, plastik atıklarınca fakir olan ATY için beklenen bir durumdur. ATY'nin içerisindeki biyokütle kökenli atıkların fazla olması aynı zamanda kül içeriğinin de fazla olmasına ve ısıl değerin de nispeten düşük çıkmasına neden olmuştur. Süreko Recydia A.Ş.'den alınan ATY numunesinin içindeki bileşenleri doğrulamak amacıyla kağıt, doğal elyaf, polipropilen ve yüksek yoğunluklu polietilen örneklerinin termogravimetrik analizleri yapılmış ve Recydia A.Ş.'den alınan ATY'nin termogravimetrik analiziyle karşılaştırılmıştır. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'ye göre ATY'nin ağırlıklı olarak kağıt ve plastik atıklardan oluştuğu görülmektedir.



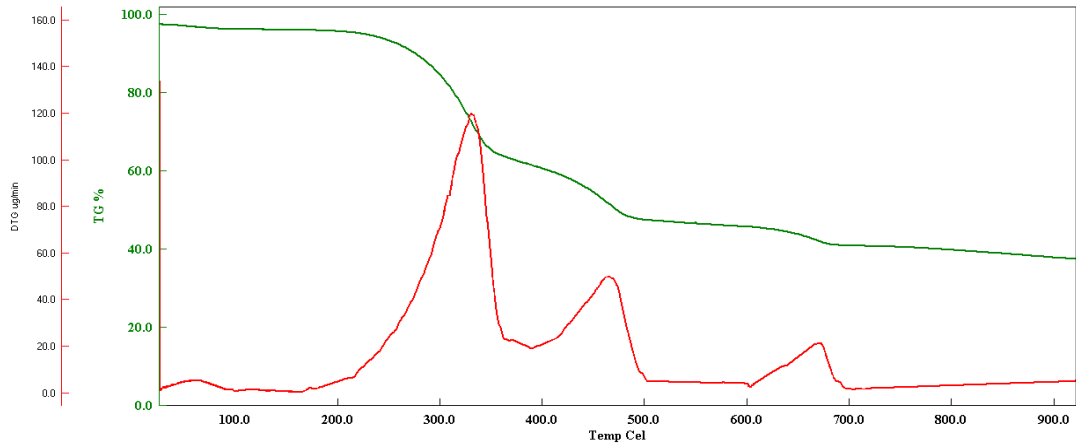
Şekil 5.1 ATY ve ATY'ı oluşturan bileşenlerin piroliz profili için elde edilen TG eğrileri.



Şekil 5.2 ATY ve ATY'ı oluşturan bileşenlerin piroliz profili için elde edilen DTG eğrileri.

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2 incelendiğinde ATY'nin pirolizi sonucu meydana gelen ilk pik 250°C-400°C aralığında degradasyona uğrayan biyokütle kökenli kağıt ve elyaf örnekleri ile uyumluluk göstermektedir. Ayrıca 650°C-700°C aralığında kağıt örneğinin bozunması yine ATY'ta gözlemlenen üçüncü pikle uyumaktadır. ATY'nin pirolizinde gözlemlenen ikinci pik ise PE ve PP örneklerinin piroliz eğrileri ile örtüşerek ATY'nin içeriğinde bulunan plastik fraksiyonunun varlığını kanıtlamıştır. Bu bileşenlerin piroliz eğrileri ATY'tan elde edilen piroliz profilini doğrulamaktadır.

ATY'nin termogravimetrik analizi tek başına Şekil 5.3'de incelenecek olunursa, ATY'nin üç aşamada bozunduğu görülür. 105°C'ye kadar görülen ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı için degradasyon aşamaları içine alınmamıştır.



**Şekil 5.3** ATY'nin piroliz profili (20°C/dk, N<sub>2</sub> ortamında çekilmiştir).

Düşük sıcaklık bölgesinde görülen ilk degradasyon aşaması ATY içindeki biyokütle fraksiyonundaki hemiselüloz ve selülozun termal bozunmasıdır. Bu aşamada kütle kaybı %34,6 olarak görülmüş, maksimum pik sıcaklığı 332°C olarak saptanmıştır. Yaklaşık 400-500°C arasında gerçekleşen plastik fraksiyonun degradasyonu %15'lik kütle kaybına neden olmuştur. Bu fraksiyona ait maksimum kütle kaybı 468°C'de gerçekleşmiştir. Plastik ve kağıt üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan karbonat kökenli inorganik bileşenlerin bozunması 606°C-685°C arasında görülmüş ve yaklaşık %6,8'lik kütle kaybına neden olmuştur. ATY'nin genel olarak pirolizdeki toplam dönüşümünün %60 olduğu Şekil 5.3'de görülmektedir.

Biyokütle kökenli örnekler ile yapılmış çalışmalarda, en geniş bilgi selülozik malzemeler üzerine verilmiştir.

Yapılan çalışmalarda selülozik malzemelerdeki hemiselüloz, selüloz ve ligninin piroliz davranışları arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir (Yang ve diğ, 2007). Termal bozunmaya ilk başlayan bileşenin hemiselüloz olduğu gözlemlenmiş ve yaklaşık 220-315°C arasındaki sıcaklıklarda görülen kütle kaybının hemiselüloz olduğu belirtilmiştir. Maksimum kütle kaybının yaklaşık 268°C’de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada selülozun pirolizinin daha yüksek sıcaklık aralığında (315-400°C) gerçekleştiği ve maksimum kütle kaybının 355°C’de gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu üç bileşenden en geniş sıcaklık aralığında bozulan lignindir. Bozunması 160°C’den başlayarak 900°C’ye gelene kadar tüm sıcaklık değerleri arasında çok düşük bir dönüşümle gerçekleşmektedir. Char miktarının da lignin pirolizinde daha fazla olduğu gösterilmiştir. McKendry, (2002); Rao ve Sharma, (1998), yapmış olduğu çalışmada selülozik fraksiyonların göstermiş olduğu farklı davranışların sebebi olarak doğal yapılarını ve kimyasal yapısını göstermiştir.

Biyokütle olarak kağıdın kullanıldığı çalışmalarda termal bozunmanın 295-375°C ve 654-701°C bölgelerinde olmak üzere iki kademe gerçekleştiği belirtilmiştir. Kağıdın selülozik fraksiyonu için maksimum kütle kaybı (%63) 355°C’de görülürken ve 686°C’de olan ikinci pik ise kağıt ve plastik malzemelerin üretiminde kullanılan çoğunlukla CaCO<sub>3</sub> olarak bulunan katkı kaynağının CaO ve CO<sub>2</sub>’e ayrışmasını temsil etmektedir. CaCO<sub>3</sub>’ın bozunmasına ilişkin benzer profil daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Skreiberg ve diğ, 2011; Lia ve diğ, 2012; Laio ve Ma, 2012).

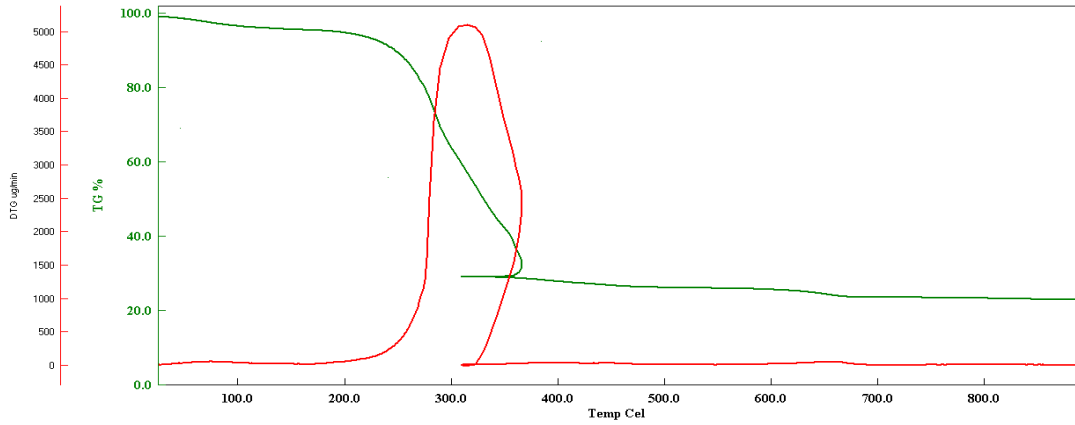
Plastiklerin termal olarak bozunması, lignoselülozik malzemelerle kıyaslandığında 350-500°C civarında, daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir (Grammelis ve diğ, 2008). Plastik malzemeler ısıl dayanım bakımından selülozik bazı malzemelerden daha karardır, bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadırlar. Grammelis yaptığı çalışmada termal dönüşüm esnasında farklı plastik örneklerin gösterdikleri eğri oranlarını kıyaslayarak şöyle bir sıralama yapmıştır (soldan sağa gidildikçe bozunma sıcaklığının arttığı düşünülür):

PC > HDPE > LDPE > PP > PA > PS > PVC.

ATY ile yapılan çalışmalarda her zaman üç aşamada piroliz gerçekleşmediği de görülmüştür. Skodras ve diğ. (2009) çalışmalarına göre, ATY’ın pirolizi iki aşamada gerçekleşmiştir.

Birinci aşama 200-400°C arasında görülen selüloz, hemiselüloz ve lignin degradasyonunu ve ikinci aşama 450-500°C aralığında görülen plastik bileşenlerin degradasyonunu temsil etmektedir. Aydemir, (2013)'e göre yüksek sıcaklıklarda bozunmadan sorumlu olarak yalnız plastik fraksiyon kabul edilmesine rağmen, aynı zamanda 220-400°C sıcaklık aralığında tepkimeye girmemiş ligninin 500°C üzerindeki sıcaklıklarda bir piroliz reaksiyonuna uğrayabileceği beklenmektedir.

Süreko Recydia A.Ş.'den alınan ATY'a ait yanma profili Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.4 ATY'nin yanma profili için elde edilen DTG ve TG eğrileri.

Yanma profili bir malzemenin oksitleyici atmosfer altında yanarken ısıya karşı ağırlık kaybı oranı olarak tanımlanmaktadır (Aydemir, 2013). Yanma ortamının saf oksijen, kuru hava ya da oksijence zenginleştirilmiş olması da yanma profilini farklılaştırmaktadır. Haykırı-Açma ve Yaman, (2011) yaptıkları çalışmada biyokütle atıklarının kuru hava ve oksijen atmosferi altındaki yanma davranışlarını kıyaslamışlardır. Yanma esnasında saf oksijen kullanıldığında, atık örneklerinin yanma özellikleri ve termal reaktivitesinde artış gözlemlenirken, yanma prosesinin kuru havaya göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği saptanmıştır.

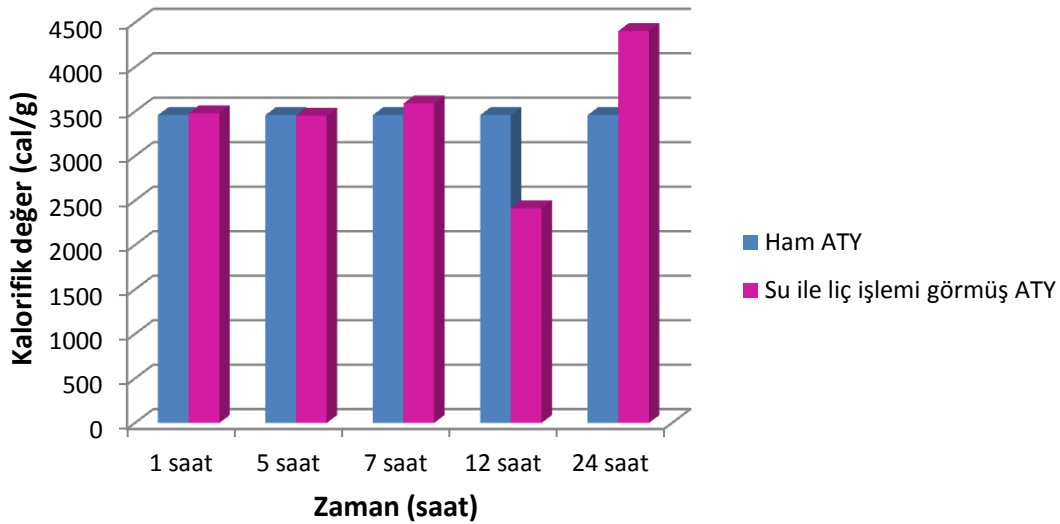
Ayrıca TGA eğrileri ile desteklenen piklerin şeklerinde farklılıklar gözlemlenmiştir, şöyle ki oksijen atmosferinde yapılan işlemlerde pikler keskin ve tek kademeli yanma işleminin olduğunu göstermiştir. Toftegaard ve diğ. (2010) da kuru hava ve oksijen atmosferi altında gerçekleştirdiği yanma profillerinde oksijen konsantrasyonu azaldıkça tutuşma sıcaklıklarında gecikme, yanma veriminde azalma gözlemlenmiştir.

Şekil 5.4'te verilen yanma grafiğine bakıldığında 105°C'ye kadar gerçekleşen ağırlık kaybı %3,6'lık bir değerle nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Tek kademede oksijen atmosferinde gerçekleşen yanma reaksiyonunda ATY'nin %73,8'i dönüşmüş ve maksimum kütle kaybı 313,6 °C'de görülmüştür. Oksidatif ortamın getirdiği avantaj nedeniyle pik sıcaklığı piroliz aşamasında görülen pik sıcaklığından (332°C) daha düşüktür. Ayrıca Şekil 5.4'e göre yakma işleminin gaz fazında uçucuların yanmasıyla gerçekleştiği görülmektedir.

## 5.2 Liç İşlemi Sonrası ATY'nin Karakterizasyonu

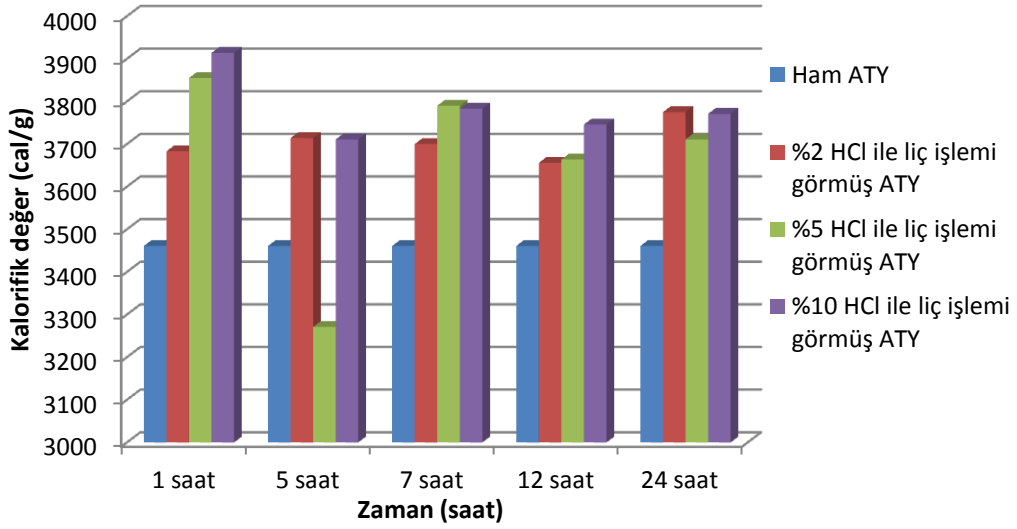
### 5.2.1 Isıl Değer

ATY'nin yapısında bulunan ve kül oluşumuna sebep olan inorganiklerin yapılan liç işlemiyle çözünmesiyle ATY'nin ağırlıkça karbon yüzdesinin artması beklenmektedir. Asit ile yıkama işlemlerinde bir miktar hemiselülozun da degradasyona uğradığı bilinmektedir. O nedenle yıkama sonrası ısıl değerlerdeki artış hemiselüloz fraksiyonunun çözünmesiyle belirlenir. ATY'nin su ile liç yapılmasına dair ısıl değerlerin değişimi Şekil 5.5'te verilmektedir. Ham ATY'nin ısıl değeri ortalama 3460 cal/g civarında iken su ile liç işlemi görmüş ATY'nin ısıl değeri, azalmalar hariç tutulduğunda ortalama 3500 cal/g değerine çıktığı görülmüştür.



Şekil.5.5 Ham ATY ve su ile liç işlemi görmüş ATY'a ait ısıl değer grafiği.

Su ile yapılan liç işleminde 24 saat karıştırma sonrası elde edilen ATY'nın ısııl değeri dışında diğer karıştırma sürelerinde çok az arttığı görülmektedir. 12 saat karıştırma süresi sonunda elde edilen ATY ise daha düşük ısııl değerlerler vermektedir. 24 saat ve 12 saat su ile liç işlemini gören ATY'ta farklı sonuçların çıkması ATY'nin homojen olmayan yapısı nedeniyledir.

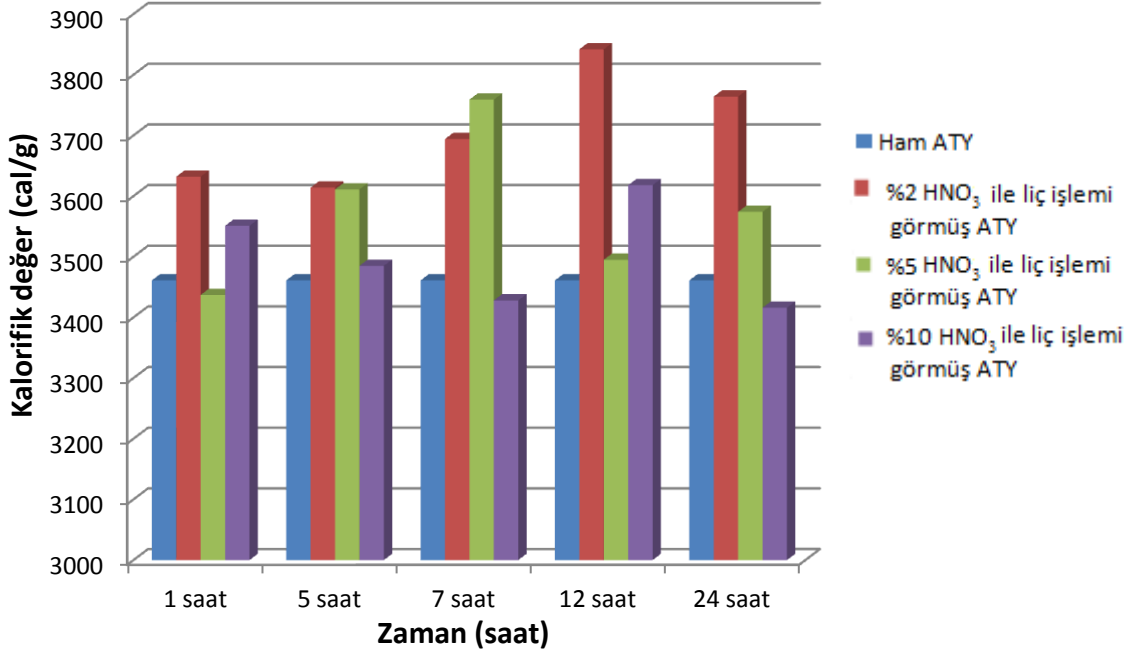


Şekil.5.6 Ham ATY ve HCl ile liç işlemini görmüş ATY'a ait ısııl değeri grafiği.

ATY'nin, HCl ve HNO<sub>3</sub> ile liç işlemini görmesiyle değışen ısııl değeri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir. 1 saati geçiren karıştırma sürelerinde liç işlemini gören ATY'lar 1 saat boyunca liç işlemini gören ATY'la kıyaslandığında ısııl değeri zamanla ufak bir azalma görülmektedir. Bu azalmada asidik ortamda hidroliz olan hemiselülozun da etkisi olduğu söylenebilir. Farklı karıştırma sürelerinde HCl ile liç işlemini görmüş ATY'lar için özellikle %2 ve %10'luk derişimler arasında yaklaşık 100 cal/g civarında değışimler gözlemlenmiş olsa da ham ATY'a karşı kıyaslama yapıldığında ısııl değeri yaklaşık %10'luk bir artışla 3461'den 3700 cal/g'lık değeriye çıktığı saptanmıştır. Karıştırma süresinden bağımsız olarak %2 ve %5'lik ve %10'luk HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile liç işlemini görülmesi sonucunda ısııl değeri 3551 cal/g ile 3416 cal/g arasında olup, pek değışmediği gözlemlenmiştir.

Karıştırma zamanının uzamasının, ısııl değeri bir miktar arttırsa da bu artışın sürekliliğinin sağlamadığı tespit edilmiştir.

Benzer görünüm HCl'in farklı konsantrasyonlarının farklı karıştırma sürelerinde de görülmüştür. ATY'nin heterojen yapısı nedeniyle çözünen madde fraksiyonunun her örneklemede farklı olması zamana karşı ısı değeri farklılığını açıklamaktadır. Farklı HCl konsantrasyonlarında yapılan liç işlemi sonrası elde edilen ATY'nin ısı değerleri HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile yapılan liç işlemlerinden elde edilen ATY'ye ait ısı değerlerinden daha yüksektir.



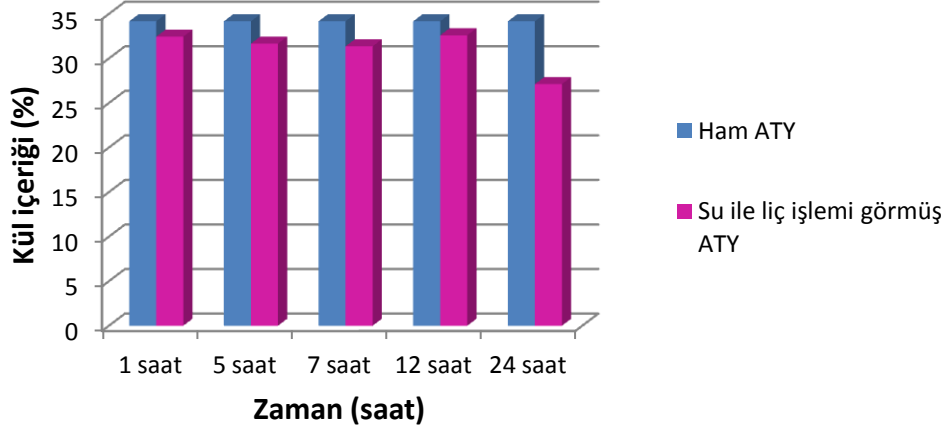
Şekil.5.7 Ham ATY ve HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY'ye ait ısı değeri grafiği.

### 5.2.2 Kül

ATY'nin su ile liç işlemi sonunda sahip olduğu kül içeriğinin ham ATY'nin kül içeriği ile karşılaştırılması Şekil 5.8'de verilmiştir.

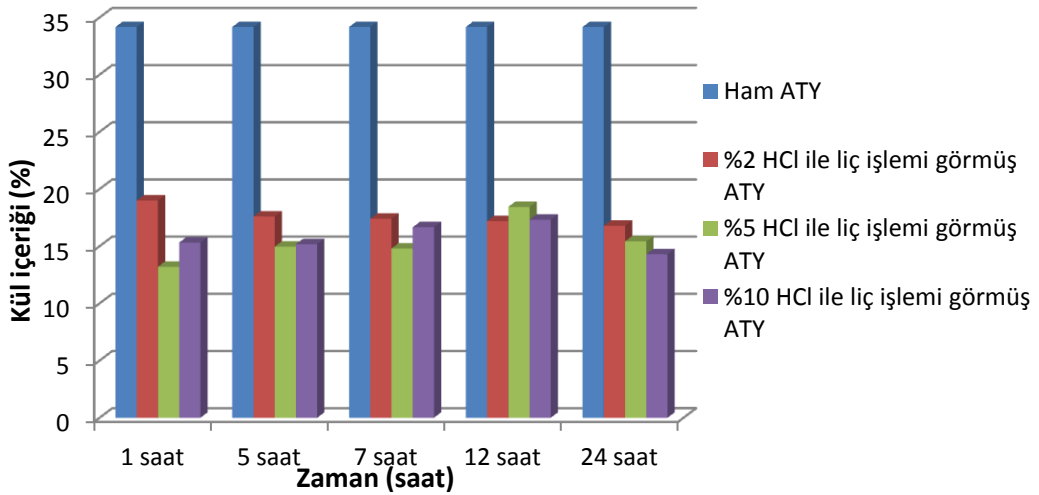
Elde edilen verilere göre su ile liç işlemi ATY'teki kül içeriğini düşürmüştür. Zamanla değişim ise hemen hemen yok kabul edilebilir. Zamanın kül içeriği üzerine etkisinin bu şekilde olması beklenen bir durumdur. Çünkü su içerisinde çözünebilen fraksiyonun çözünmesi ancak çözünürlük değeri ile sınırlıdır.





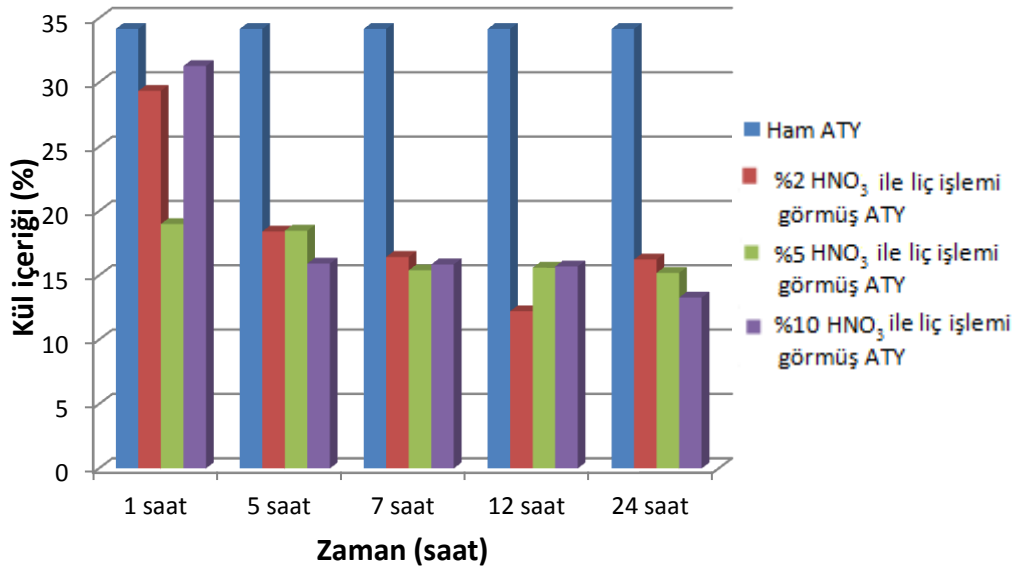
Şekil.5.8 Ham ATY ve su ile liç işlemi görmüş ATY’ a ait kül grafiği.

ATY’ın %2, %5 ve %10’luk HCl çözeltileri ile liç işlemi sonrası sahip olduğu kül içeriği Şekil 5.9’da görülmektedir. Asidik ortamda liç işleminin yapılmasının kül içeriğini hemen hemen %50 oranda azalttığı görülmüştür. Farklı asit konsantrasyonlarının kül içeriğini azaltmadaki etkisi ise çok fazla değildir. Şöyle ki; %2’lik HCl çözeltisi %5 ve %10’luk HCl çözeltilerinin kullanılmasından yaklaşık %2 daha fazla kül oluşturmaktadır. Sabit HCl konsantrasyonlarında karıştırma süresinin kül miktarına etkisi oldukça azdır. İncelenen üç konsantrasyonda da aynı durum gözlemlenmiştir.



Şekil.5.9 Farklı HCl konsantrasyonlarında ve farklı karıştırma sürelerinde liç işlemi görmüş ATY’ a ait kül içerikleri.

ATY'nin %2, %5 ve %10'luk HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile liç işlemi sonrası sahip olduğu kül içeriği Şekil 5.10'da görülmektedir. HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile liç işleminin HCl çözeltileri ile yapılan liç işlemine göre daha fazla kül içeriği bıraktığı görülmektedir. HNO<sub>3</sub> ile liç işleminin en önemli farklılığı karıştırma süresinin 1 saatin üstünde olması durumunda, kül içeriğinin azalmasıdır. HCl'den farklı olarak, HNO<sub>3</sub> ile yapılan liç işleminin farklı çözelti konsantrasyonlarından da etkilendiği, %5'lik asit konsantrasyonunun daha iyi sonuç verdiği (ortalama%18) görülmektedir. Literatürde benzer çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların doğruluğu desteklenmektedir. Shi ve diğ. (2012), su ve asitle liç işlemi görmüş biyokütle atıklarının piroliz davranışlarını incelemiştir. Biyokütle örneklerinin pek çoğunun içerisinde bulunan inorganik madde ve özellikle alkali metal ve toprak alkali metal gibi minerallerin, ön işlemlerle giderildiğini, kül içeriğinin ve char oluşumunun azaldığını gözlemlemiştir.



**Şekil 5.10** Farklı HNO<sub>3</sub> konsantrasyonlarında ve farklı karıştırma sürelerinde liç işlemi görmüş ATY'a ait kül içerikleri.

### 5.2.3 Elementel analiz

ATY ve liç işlemleri görmüş ATY'lara ilişkin elementel analiz verileri Çizelge 5.2'de gösterilmektedir. Su ile liç işlemleri görmüş ATY'nin elementel analiz verilerinde incelenen tüm elementler bazında ham ATY'ya kıyasla artış gözlenmektedir.

Asit çözeltileri ile liç işlemleri görmüş ATY'ların de zaman ve derişim parametresinde bakıldığında ufak sapmalar görülmektedir. Ham ATY ve su ile liç işlemleri görmüş ATY ile kıyaslandığında özellikle karbon ve hidrojen oranlarında gözle görülür bir artış olup, kükürt oranında da bir azalma söz konusudur.

Asit çözeltileri kendi aralarında kıyaslandığında ise HCl çözeltisi ile liç işlemleri görmüş ATY'nin karbon veriminin HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile liç işlemleri görmüş ATY'tan ufak bir oranla daha yüksek olduğu gözlenmektedir.

Sonuç olarak liç işleminin, ATY içerisinde bulunan elementlerin ağırlıkça yüzdelere pozitif yönde etki ettiği görülmektedir.

**Çizelge 5.2** İşlem görmüş ATY'nın zamanla değişen elementel analiz değerleri.

ATY'nın Türü	İşlem Süresi (saat)	% C	% H	% N	% S
İşlem görmemiş ATY	-	31	4,4	1,7	0,43
Su ile İşlem Görmüş ATY	1	32,15	4,5	6,7	*
	5	38,8	5,5	1,5	*
	7	34,3	4,6	1,3	0,22
	12	36,0	4,8	1,5	0,22
	24	37,4	4,9	1,6	0,21
%2 HCl ile İşlem Görmüş ATY	1	38,8	5,4	1,9	0,26
	5	39,4	5,3	1,7	0,27
	7	40,4	5,3	1,4	0,32
	12	41,2	5,6	1,6	0,28
	24	39,7	5,3	2,0	0,36
%5 HCl ile İşlem Görmüş ATY	1	40,2	5,6	1,7	0,26
	5	33,3	4,9	1,4	0,24
	7	42,1	5,5	1,3	0,26
	12	40,4	5,4	1,9	0,28
	24	41,3	5,5	1,9	0,36
%10 HCl ile İşlem Görmüş ATY	1	40,3	5,4	1,9	0,24
	5	40,2	5,5	2,0	0,27
	7	40,4	5,4	1,3	0,41
	12	40,05	5,2	2,2	*
	24	43,1	5,6	1,5	0,25
%2 HNO <sub>3</sub> ile İşlem Görmüş ATY	1	38,0	5,23	2,9	0,27
	5	38,4	5,2	2,4	0,37
	7	40,7	5,4	2,2	*
	12	42,9	5,6	2,6	0,22
	24	43,4	5,5	2,4	0,21
%5 HNO <sub>3</sub> ile İşlem Görmüş ATY	1	36,5	4,9	3,1	0,23
	5	38,5	5,3	2,1	0,22
	7	42,3	5,7	2,6	0,17
	12	39,5	5,2	2,4	*
	24	38,5	5,1	2,6	0,21
%10 HNO <sub>3</sub> ile İşlem Görmüş ATY	1	38,9	5,0	3,1	0,22
	5	38,3	5,1	1,8	0,20
	7	40,1	5,3	2,5	0,16
	12	40,5	5,4	2,5	0,22
	24	41,0	5,0	2,8	0,23

\* Çizelgede boş bırakılan numunelerin ölçümü alınamamıştır.

Çizelge 5.2'de verilen değerler incelendiğinde %2 HCl çözeltisi ile liç işlemi görmüş ATY'nin karbon ve hidrojen içeriklerinin, su ile liç işlemi görmüş ATY'nin sahip olduğu karbon ve hidrojen miktarından fazla olduğu görülmektedir. Azot ve kükürt miktarlarında pek değişiklik görülmemektedir. %5 HCl çözeltisi ile liç işlemi görmüş ATY'nin karbon ve hidrojen içeriği, su ile liç işlemi gören ATY'tan fazla, ancak %2 HCl çözeltisi ile liç işlemi görmüş ATY'nin sahip olduğu içerikle kıyaslandığında zamanla değiştiği görülmektedir. Azot ve kükürt miktarlarında ise pek değişme görülmemektedir. %10 HCl çözeltisi ile liç işlemi görmüş ATY'nin karbon ve hidrojen içeriklerinin su ile kıyaslandığında oldukça fazla olduğu görülmektedir. %5 HCl ile liç işlemi görmüş ATY'nin hemen hemen aynı değerlere sahip olduğu söylenebilir.

HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY analizlerinde ise %2 HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY'nin karbon ve hidrojen miktarının su ile liç işlemi görmüş yakıtla oranla fazla fakat %2 HCl ile liç işlemi görmüş ATY ile çok yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. %5 HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY'nin karbon ve hidrojen miktarları %2 HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY'nin değerlerine oldukça yakın değerlere sahipken, %5 HCl ile liç işlemi görmüş ATY'ye göre çok az altında olmasına rağmen yakın değerler görülmektedir. %10 HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY'nin karbon ve hidrojen içerikleri ise suya göre fazla iken tüm asit konsantrasyonlarına yakın değerler göstermektedir. Verilen tüm ATY örneklerinin ortak yanı, zamana bağlı olarak değişimin oldukça az olmasıdır. Buna ilave olarak azot ile kükürt değerlerinin de çok az değişmesidir. Fakat HNO<sub>3</sub> ile liç işleminde %N değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Bunun nedeni ise HNO<sub>3</sub>'ün içersideki azotun bir kısmının yüzeye tutunmasıdır.

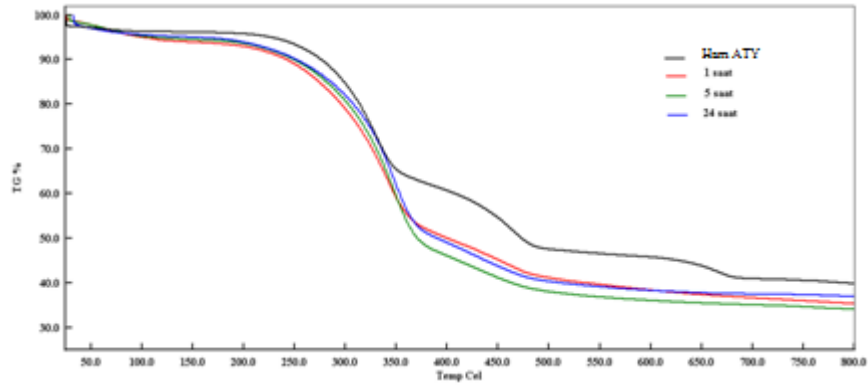
#### **5.2.4 Piroliz karakterizasyonu**

Liç işlemi uygulanan ATY'nin piroliz karakterizasyonuna ait profiller TGA ve DTG eğrileri ile verilmektedir. Karıştırma süresinin ATY içindeki inorganiklerin çözünmesinde etken parametre olup olmadığını doğrulamak üzere piroliz profilleri sabit konsantrasyonlarda ve farklı karıştırma sürelerinde liç işlemi gören ATY için çıkarılmıştır.

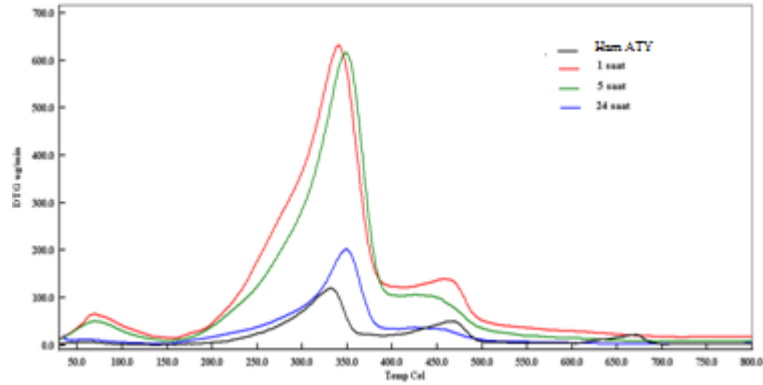
Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilen TG ve DTG eğrileri incelendiğinde karbonat bazlı inorganik maddelerin %2’lik HCl çözeltisinde çözünmesi 1 saatlik karıştırma süresinde sağlandığı görülmektedir. Üç aşamada gerçekleşen degradasyon 1 saat ve üzerindeki tüm karıştırma sürelerinde iki aşamada gerçekleşmiştir.

Ham ATY’ın toplam kütle kaybı %60,1 olarak hesaplanırken termal bozunmaları 279-357°C; 437-492°C ve 606-685°C sıcaklık aralıklarında olmak üzere üç kademedeki gerçekleşmiştir.

Şekil 5.11- Şekil 5.12’de gösterilmekte olan %2 HCl ile liç işlemi görmüş ATY’ya ait dönüşüm oranları sırası ile 1 saat, 5 saat, 24 saatlik liç işlemleri için %59,9; %62,9; %62,4 olarak hesaplanmıştır. Maksimum dönüşüm sıcaklıklarına bakıldığında 1 saat için 340°C ve 460°C; 5 saat için 348°C ve 427°C, 24 saat için 348°C ve 425°C olduğu görülmektedir. %2 HCl çözeltisi ile liç işlemi gören ATY ile ham ATY’ın dönüşüm oranlarında gözle görülür bir fark olmasına rağmen karıştırma süresi arttıkça oluşan char miktarının çok az değiştiği ve pik şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Zaman parametresinde incelendiğinde 1 ve 5 saatlik karıştırma süreleri ile işlem gören ATY’ların reaktivitesinin 24 saat boyunca işlem gören ATY’tan daha yüksek olduğu ve devolatilizasyonun daha önden başladığı görülmektedir. Hemiselüloz fraksiyonunun safsızlıklarının yeterince giderildiği görülmektedir.

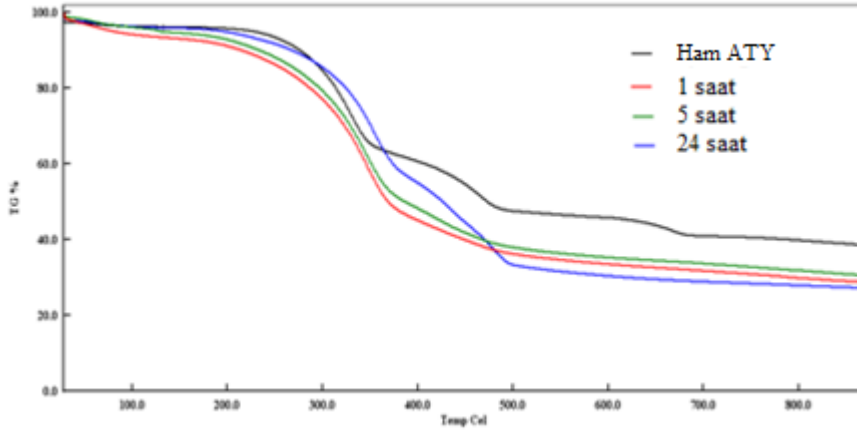


Şekil 5.11 Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY’ın pirolizinin zamana karşı TG grafiği (%2 HCl).

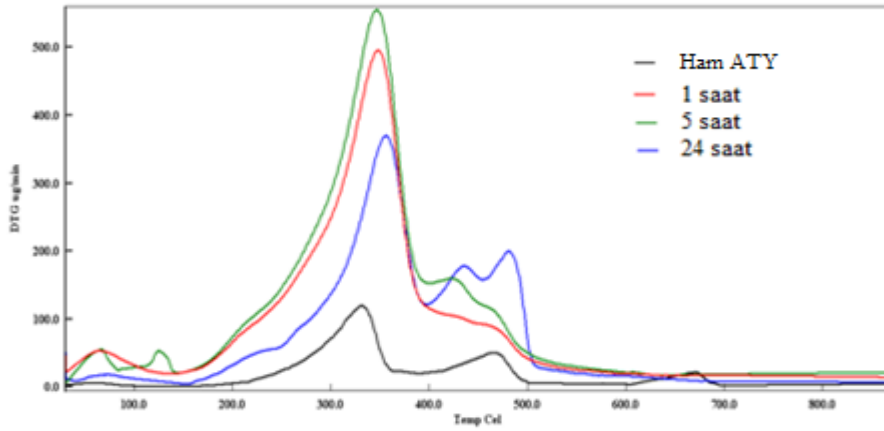


Şekil 5.12 Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY’ın pirolizinin zamana karşı DTG grafiği (%2 HCl).

Şekil 5.13-Şekil 5.14’de verilen piroliz sonuçları ağırlıkça %10 HCl içeren çözelti ile liç işlemi görmüş ATY’ya aittir. TG eğrileri değerlendirildiğinde toplam dönüşümün sırası ile %65,5; %63,8; %70,7 olduğu görülmektedir. DTG verileri incelendiğinde ise maksimum kütle kaybının görüldüğü pik sıcaklıkları 1 saat için 348°C ve 460°C; 5 saat için 346°C ve 460°C; 24 saat için 386°C, 430°C ve 480°C’dir. Bu derişim oranı için en fazla bozunmanın 24 saatlik karıştırma süresinde olduğu görülse de 1 saatlik karıştırma süresinin de oluşabilen safsızlıkları giderebildiği fark edilmiştir. Ayrıca karıştırma süresi arttıkça toplam dönüşümün gerçekleştiği maksimum pik sıcaklıklarının sağ tarafa ötelendiği, reaktivitenin azalıp devolatilizasyonun gecikmeye başladığı görünmektedir. Ayrıca zaman arttıkça bozunmaların gerçekleştiği sıcaklık aralıklarının arttığı gözlemlenmiştir.



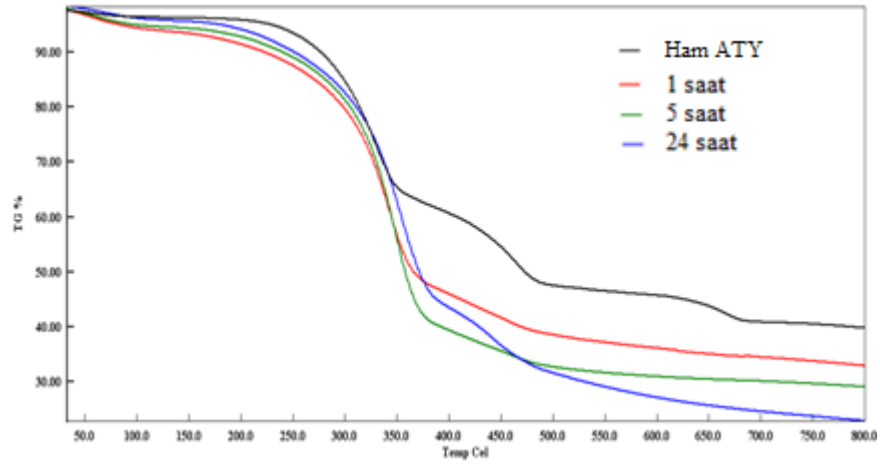
Şekil 5.13 Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY’ın pirolizinin zamana karşı TG grafiği (%10 HCl ).



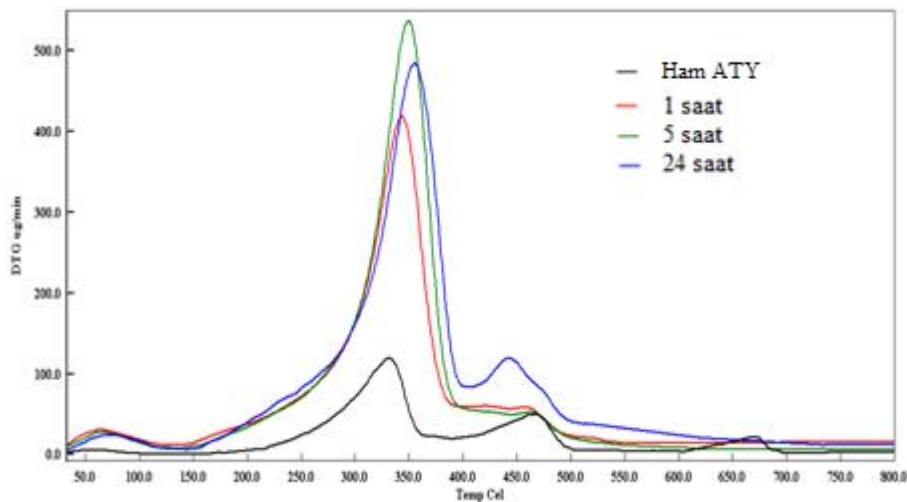
Şekil 5.14 Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY’ın pirolizinin zamana karşı DTG grafiği (%10 HCl ).



Ağırlıkça %5 HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile liç işlemi görmüş ATY'ların karşılaştırması Şekil 5.15-Şekil 5.16'da verilmektedir. Karıştırma süresine göre toplam dönüşümler %63; %68; %75 olarak hesaplanmıştır. DTG verileri ise maksimum pik sıcaklıkları 1 saat için ilk pik 349°C ikinci pik 465°C 5 saat için ilk pik 343°C, ikinci pik 460°C; 24 saat için ilk pik 354°C, ikinci pik 442°C'dir. Karıştırma süresi arttıkça toplam dönüşüm oranlarında ve maksimum kütle kaybının gerçekleştiği pik sıcaklıklarında bir artış ve devolatilizasyonda hafif bir gecikme söz konusudur ancak bu değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir.

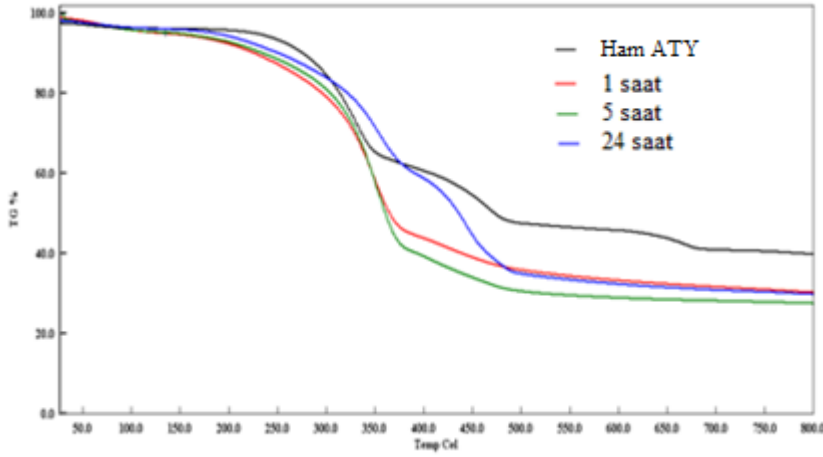


Şekil 5.15 Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı TG grafiği (%5 HNO<sub>3</sub>).

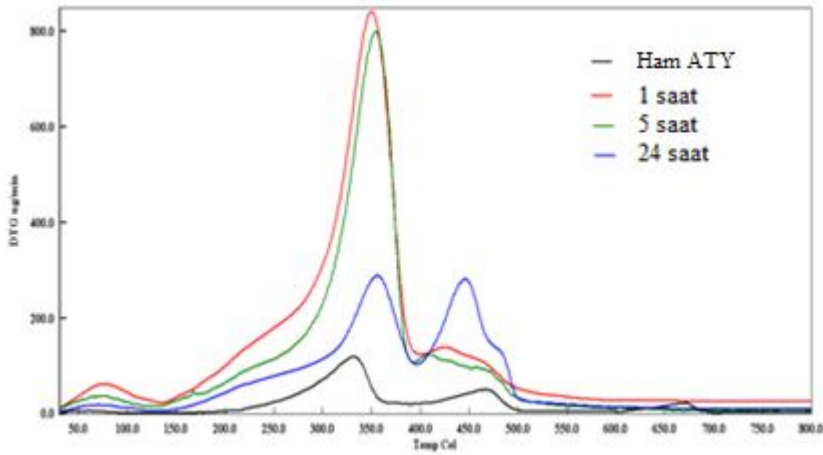


Şekil 5.16 Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY'ın pirolizinin zamana karşı DTG grafiği (%5 HNO<sub>3</sub>).

Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de verilen %10 HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile liç işlemi görmüş ATY’ların toplam dönüşüm oranları zaman sıralaması ile %65; %70; %69 olup kalan madde yüzdeleri aynı sıralamada %35; %30; %31 olarak hesaplanmıştır. DTG verileri ise maksimum pik sıcaklıkları 1 saat için ilk pik 350°C ikinci pik 423°C 5 saat için ilk pik 353°C, ikinci pik 462°C; 24 saat için ilk pik 355°C, ikinci pik 445°C’dir. Karıştırma sürelerine bakıldığında diğer grafiklerde olduğu gibi 1 saat ve 5 saatlik karıştırma süreleri sonunda elde edilen ATY’ların, 24 saat boyunca işlem gören ATY’tan daha reaktif olduğu, devolatilizasyonun 1 ve 5 saatte daha önde olduğu fakat değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca safsızlıkların giderilmesinde de 1 ve 5 saatlik işlem süresinin daha etkin olduğu görülmektedir.



Şekil 5.17 Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY’ın pirolizinin zamana karşı TG grafiği (%10 HNO<sub>3</sub>).



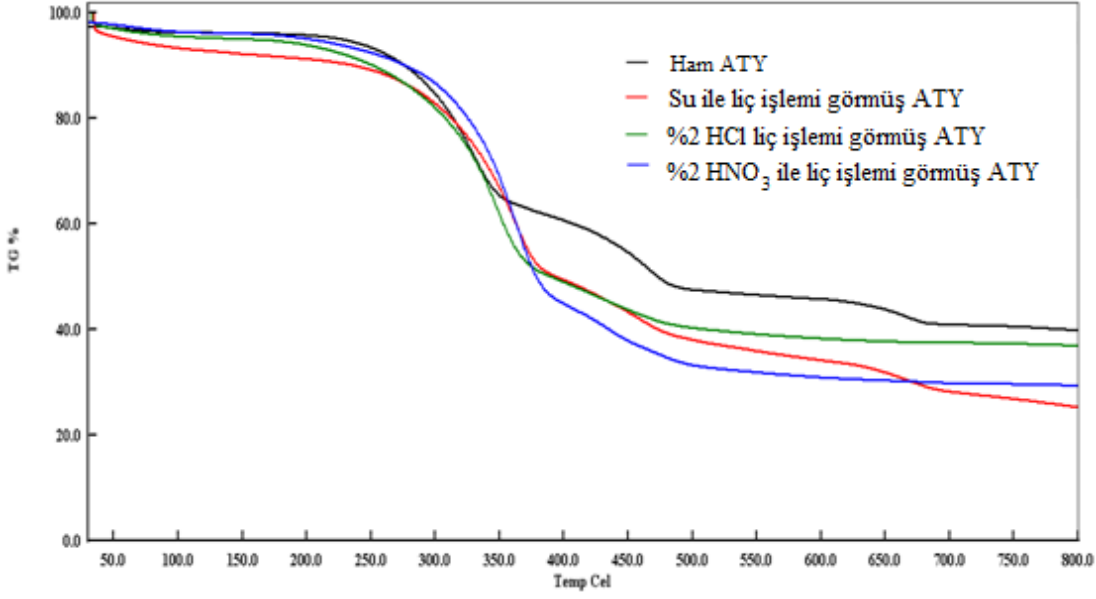
Şekil 5.18 Ham ATY ve liç işlemi görmüş ATY’ın pirolizinin zamana karşı DTG grafiği (%10 HNO<sub>3</sub>).

Şekil 5.11 ve Şekil 5.18 arasında verilen grafiklerden çıkarılacak sonuç, ATY'a yapılan liç işleminin karıştırma süresinden bağımsızlığını işaret etmektedir. Liç işlemi görmüş ATY'a ait TG eğrileri genel olarak ham ATY ile kıyaslandığında charın bir miktar azaldığı gözlenmektedir. Parametreler göz önünde bulundurulduğunda karıştırma süresinden çok çözelti konsantrasyonundaki değişimlerin etkisi dikkat çekmektedir. %2 HCl ve %10 HCl ile liç işlemi görmüş ATY'lar ile %5 HNO<sub>3</sub> ve %10 HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY'lara ait dönüşümlerde farklılıklar gözlenmektedir.

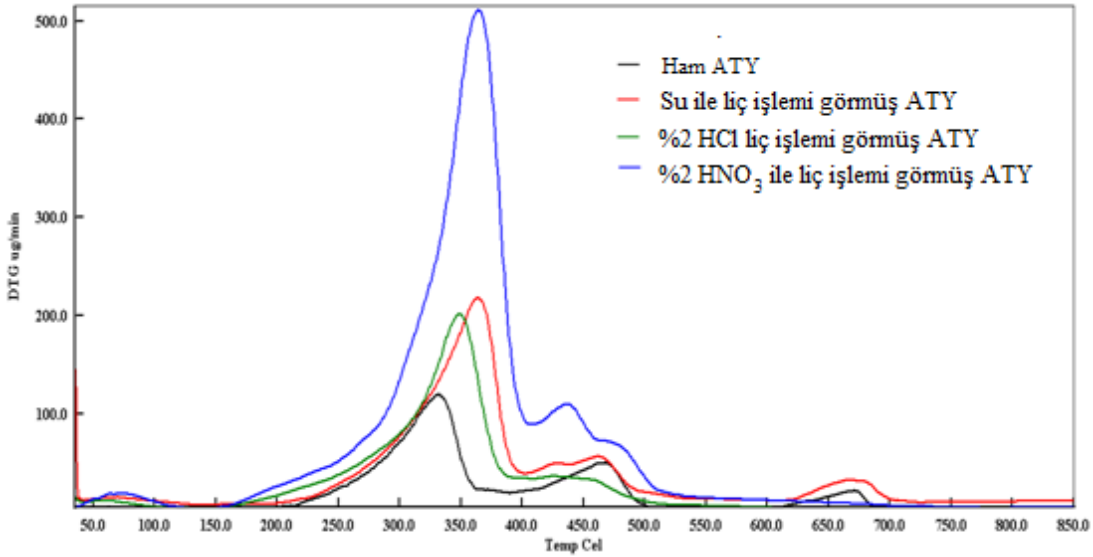
DTG eğrilerine bakıldığında ise ham ATY'ta gözlemlenen üçüncü degradasyonun, liç işlemi görmüş ATY'ların degradasyonunda oluşmadığı dikkat çekmektedir. Bu aşama daha önce de bahsedilen kağıt ve plastik malzemelerin üretiminde kullanılan çoğunlukla CaCO<sub>3</sub> olarak bulunan katkı kaynağının CaO ve CO<sub>2</sub>'e ayrışmasını temsil eden 650-700°C sıcaklık aralıklarında gerçekleşen inorganik karbonatların termal bozunma aşamasıdır. Liç işlemi sayesinde bu maddelerin ATY'tan uzaklaştırıldığını görülmektedir. İşlem görmüş ATY'lara ait degradasyonların bitiş sıcaklığı yaklaşık 500°C olarak görülmektedir.

Dönüşümlerin karıştırma süresinden bağımsızlığı DTG eğrilerinde de fark edilmektedir. Göze çarpan diğer sonuç ise bozunmaların gerçekleştiği sıcaklık değerlerinin hemen hemen yakın ancak daha geniş sıcaklık aralıklarında meydana gelmesidir. Pik sıcaklıklarında çok büyük bir fark gözlenmese de işlem görmüş ATY'ların içeriğinde bulunan selülozik fraksiyonların saflığının artmasından dolayı parçalanma işlemi için daha fazla degradasyon görülmekte ve pik şiddetlerinde oldukça büyük artışlar saptanmaktadır. DTG grafiklerinden okunan ham ATY'a ait ilk pikin şiddeti 122 ug/min olarak tespit edilirken, liç işlemi görmüş ATY'lara ait piklerin şiddetleri 400-700 ug/min aralığında değişmektedir.

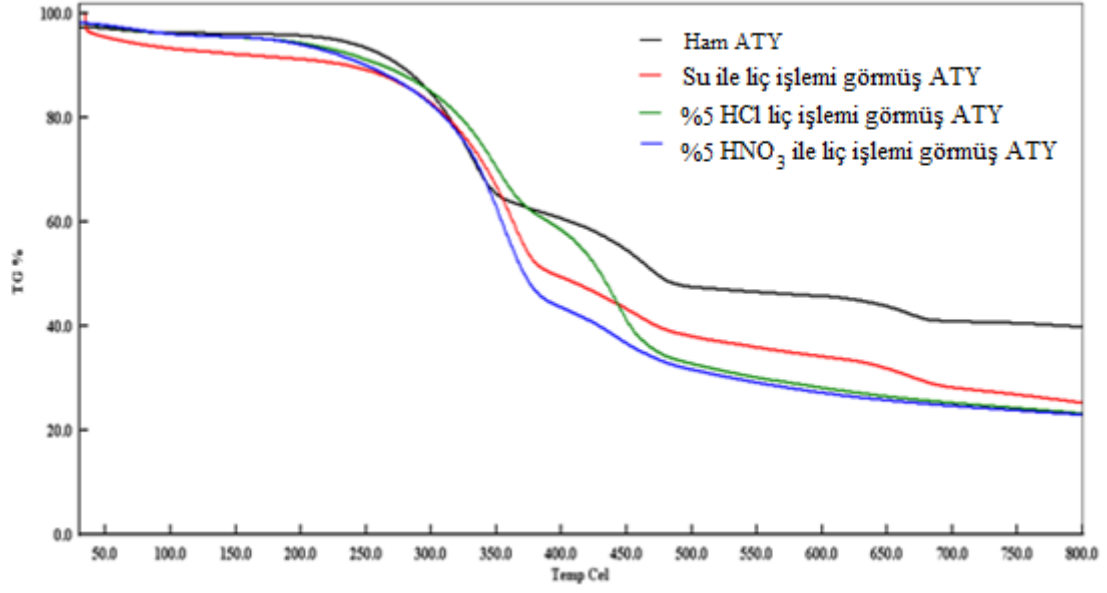
Verilen grafiklerde liç süresinin etkisinin gözlenmesinin ardından su ve asitlerdeki derişim parametresinin etkisi Şekil 5.19 ve Şekil 5.24 aralığında verilmektedir. Grafiklerde işlem görmemiş ATY ve su ile ön işlem görmüş ATY sabit tutularak %2, %5 ve %10'luk derişimlerdeki asitlerle işlem görmüş ATY'lerin dönüşümleri kıyaslama yapabilmek için TG ve DTG eğrilerinde bir araya getirilmişlerdir. İşlem görme süresi olarak 24 saat baz alınmıştır.



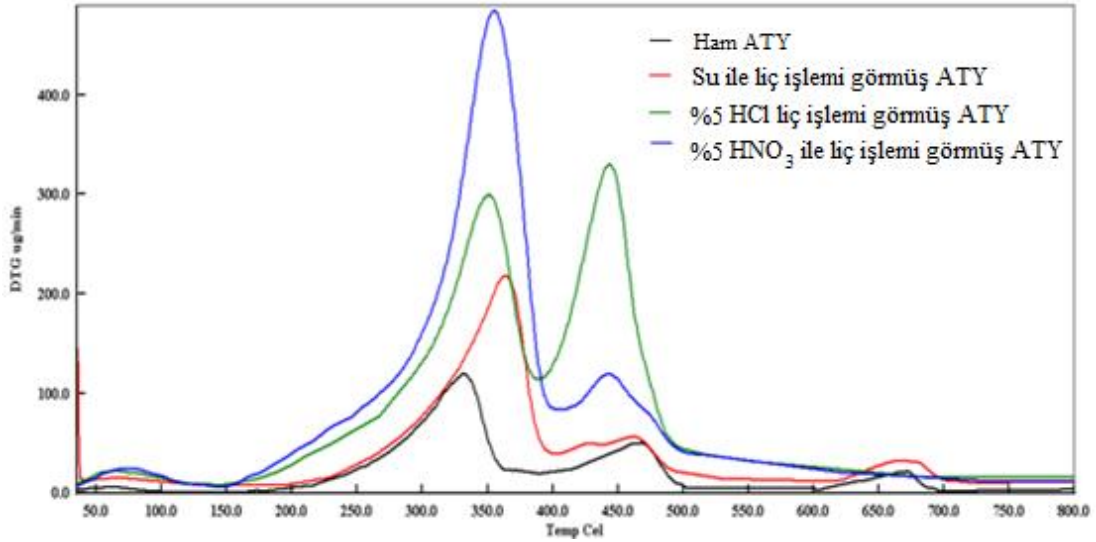
Şekil.5.19 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'nin pirolizine ait TG verileri (asidik çözeltiler %2 derişimlidir).



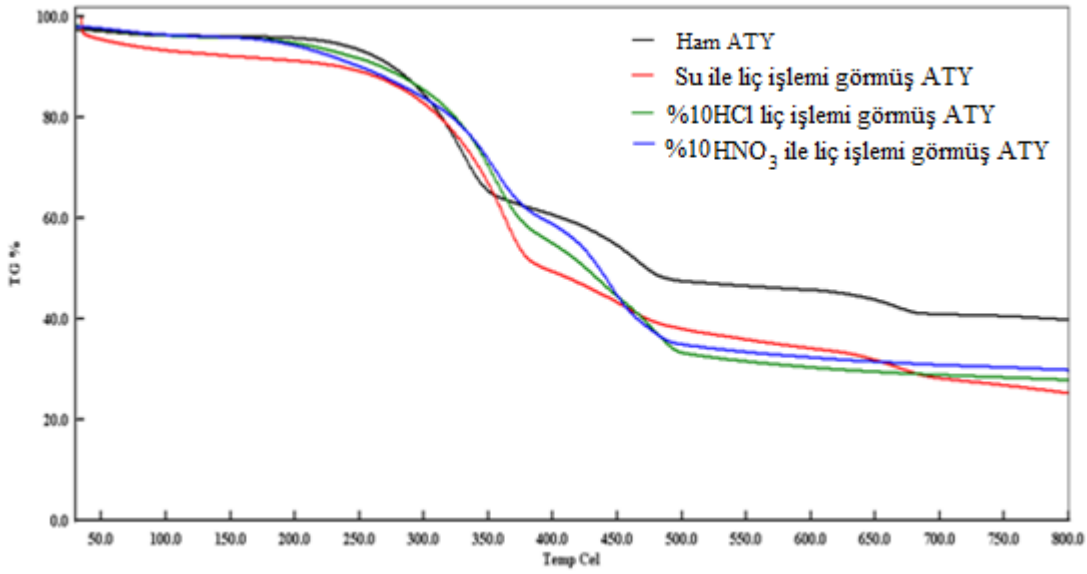
Şekil 5.20 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'nin pirolizine ait DTG verileri (asidik çözeltiler %2 derişimlidir).



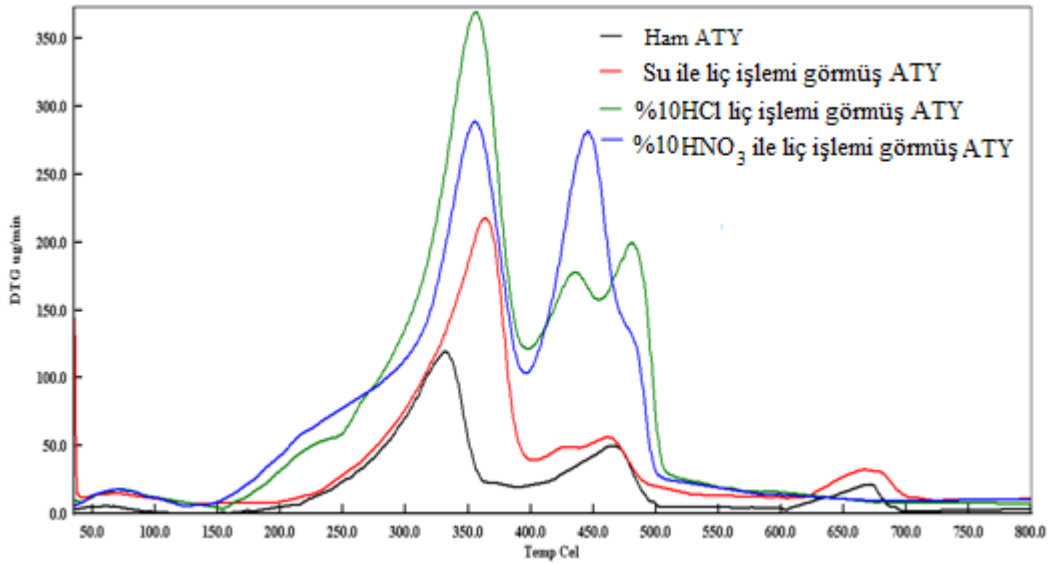
Şekil 5.21 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'nin pirolizine ait TG verileri (asidik çözeltiler %5 derişimlidir).



Şekil 5.22 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'nin pirolizine ait DTG verileri (asidik çözeltiler %5 derişimlidir).



Şekil 5.23 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'nin pirolizine ait TG verileri (asidik çözeltiler %10 derişimlidir).



Şekil.5.24 Ham ATY ve 24 saat liç işlem görmüş ATY'nin pirolizine ait DTG verileri (asidik çözeltiler %10 derişimlidir).

Çizelge 5.3'te gösterilen sayısal veriler Şekil 5.18 – Şekil 5.24'de verilen grafiklere ait pik sıcaklıklarını ve toplam dönüşüm oranlarını göstermektedir.

**Çizelge 5.3** 24 saatlik liç işlemi sonrasında piroliz profilinde görülen sonuçlar.

Numune	Pik Sıcaklıkları (°C)			Toplam Dönüşüm Oranı (%)
	T1	T2	T3	
İşlem görmemiş ATY	332	468,5	671	60,1
Su ile işlem görmüş ATY	363,2	461	666	71,7
%2 HCl ile işlem görmüş ATY	348	425	-	62,4
%2 HNO <sub>3</sub> ile işlem görmüş ATY	363	437-475	-	70,3
%5 HCl ile işlem görmüş ATY	350	443	-	74,7
%5 HNO <sub>3</sub> ile işlem görmüş ATY	354	442	-	75
%10 HCl ile işlem görmüş ATY	356	434-480	-	70,7
%10 HNO <sub>3</sub> ile işlem görmüş ATY	355	445	-	69

Grafikler ve Çizelgeler incelendiğinde ham ATY'nin pirolizi sonundaki toplam dönüşüm oranının ortalama %25'lik oranda arttığı hesaplanmaktadır. Ham ATY ile su ile liç edilmiş ATY mukayese edildiğinde ilk fark edilen durum 600-670<sup>0</sup>C aralığında gerçekleşen üçüncü aşamanın su ile giderilememesi fakat miktarca selülozik fraksiyonun artmasıdır.

Asit çözeltilerinin derişim faktörü göz önünde bulundurulduğunda ise tüm asit konsantrasyonlarında selülozik fraksiyonun arttığı, üçüncü aşamanın ise tamamen ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Derişim yüzdesi arttıkça pik sıcaklıklarında sağa doğru ötelenmeler gözlemlenmektedir. Bu da bozunma işleminin daha geç başladığını işaret etmektedir. Toplam dönüşüm oranları da yine derişimle beraber artmaktadır. Fakat %5 derişime sahip asit çözeltileriyle yapılan işlem ile %10 derişime sahip asit çözeltileriyle yapılan işlemlerin sonuçları hemen hemen çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Ancak bu iki derişime sahip çözeltileriyle yapılan işlemlerin %2'lik derişime sahip çözeltilerle yapılan işlemlerden daha etkin olduğu dikkat çekmektedir.

### 5.2.5 Yanma karakterizasyonu

Yanma profilinin çıkarıldığı tüm ATY'larda işlem süresi 24 saat olarak seçilmiştir. Yanma işlemi saf oksijen atmosferinde gerçekleştirilmiş olup, piroliz ile kıyaslandığında, oksijenden kaynaklanan oksidatif ortamın getirmiş olduğu avantaj ile ATY numuneleri tek kademede reaksiyona girmiştir.

Ham ATY ile farklı derişimlerde HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri ve saf su ile liç işlemi gören ATY'a ait yanma profilleri Şekil 5.25- Şekil 5.30'da görülmektedir. Elde edilen profillere göre ATY'ın saf oksijenle yanma reaksiyonu tek kademede gerçekleşmiştir. Saf oksijen altında gerçekleşen yanma reaksiyonlarında profilin hava ile gerçekleşen yanma reaksiyonlarına ait profilden farklı olduğu bilinmektedir. Haykırı-Açma ve Yaman (2013) çalışmalarında farklı atmosferlerde yapılan yakma işleminden elde edilen eğrilerin biçimlerinin farklılıklar gözlemlenmiştir. Saf oksijen atmosferinde gerçekleştirilen yanma profilinde, kuru hava ile gerçekleştirilen yanma işleminin aksine oldukça keskin ve tek kademeli pikler elde etmişlerdir. Oksijen konsantrasyonu azaldıkça ateşleme sıcaklıklarında gecikmeler gözlemlenmiştir.

Son zamanlarda çalışılan konulardan biri de oksijen konsantrasyonu ile yakından ilgili olan oxy-fuel yakıtlar olarak bilinen ve güç tesislerinden CO<sub>2</sub>'in uzaklaştırılması için geliştirilmekte olan yakıtlardır. Toftegaard ve diğ. (2010) oxy-fuel yakıtları oksitleyiciden azotun uzaklaştırılması ve yanma işleminin saf oksijen altında yapılmasına dayanmaktadır şeklinde açıklamıştır. Yaptığı çalışmada oksijen konsantrasyonunun artması ile ısıl verimlilikte önemli ölçüde artışlar gözlemlenmiştir. Güncel olarak geliştirilmekte olan bir teknolojidir. Yapılan tez çalışması kapsamında ısıl verimliliğin değerlendirilmesi bakımından yakma işlemleri saf oksijen atmosferinde yapılmıştır.

Tüm yanma profillerinde yaklaşık 150°C sıcaklıklarda gözlemlenen ilk kademelerde nem giderilmektedir. Yanma işlemi oksidatif ortamda olduğu için daha sonra reaksiyona giren uçucular buharlaştırılıp yanma tepkimesi gerçekleşmiştir. TG eğrilerinde saf su, HCl ve HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi görmüş ATY'ın üçünde de gözlemlenen ortak durum, yanma tepkimesinin tek kademede gerçekleşmesidir.



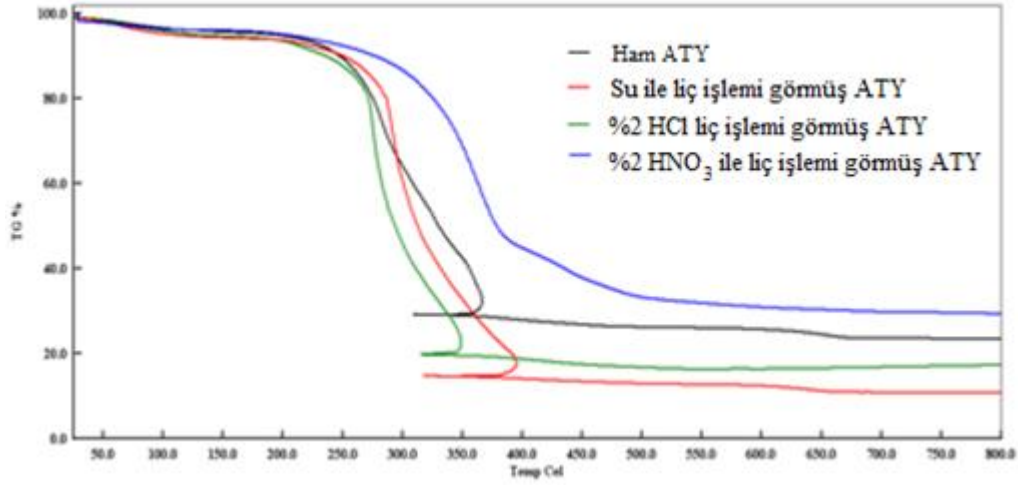
Verilen grafiklerde ham ATY'nin %3,6'lık oranda nemi giderildikten sonra yanma reaksiyonu tek kademede gerçekleşmiş olup maksimum kütle kaybı 313,6°C'de görülmektedir. Toplam dönüşüm oranı ise %70,1 olarak hesaplanmıştır.

Su ile liç edilen ATY'taki nem kaybı %5,7 olup, tek kademede 315°C'de sıcaklıkta maksimum kütle kaybı görülmektedir. Toplam dönüşüm oranı ise %83,3'tür.

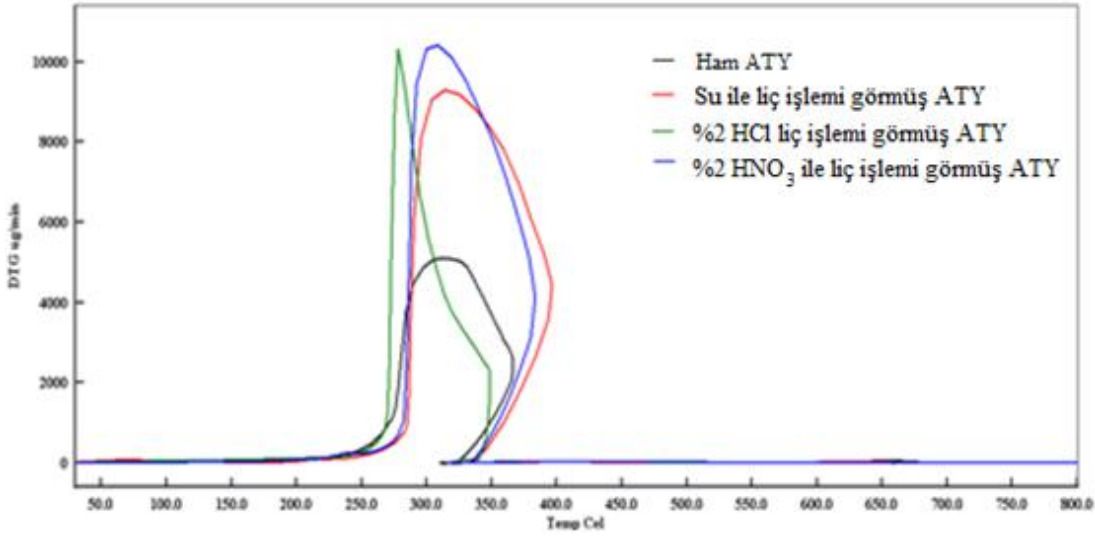
Şekil 5.25- Şekil 5.26'da verilen grafiklerde %2HCl ve %2 HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile liç işlemi görmüş ATY'nin nemi sırası ile %4,6 ve %4,1 oranda giderildikten sonra tek kademede yanmanın gerçekleştiği maksimum pik sıcaklıklarının sırası ile 277°C ve 307°C olduğu görülmüştür. Ayrıca toplam dönüşüm oranı yine sırası ile %78,4 ve %89,7 olarak hesaplanmıştır. Su ile yapılan liç işleminin yanma profilini pek değiştirmedeği ancak dönüşümü arttırdığı tespit edilmiştir.

DTG eğrileri incelendiğinde ise ağırlıkça %2'lik asitlerle ve su ile işlem gören ATY'lar, işlem görmemiş ATY ile kıyaslandığında HCl ile işlem gören ATY'ta gerçekleşen yanmanın daha erken sıcaklıklarda görüldüğü, su ve HNO<sub>3</sub> ile liç işlemi gören ATY'nin yanmanın geciktiği görülmektedir.

Ayrıca yanma reaksiyonu saf oksijen atmosferinde gerçekleştiği için HCl ile liç edilen ATY'nin reaktivitesinin HNO<sub>3</sub> ve su ile işlem gören ATY'tan daha yüksek olduğu ve oksijenle daha hızlı tepkimeye girdiği yani yanma reaksiyonunun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği pikin keskinliğinden görülmektedir. Liç işlemleri ile pik sıcaklıklarının sol tarafa ötelendiği yani yanmanın erken başladığı görülmektedir.



Şekil.5.25 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'nin yanmasına ait TG verileri (asidik çözeltiler %2 derişimlidir).



Şekil.5.26 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'nin yanmasına ait DTG verileri (asidik çözeltiler %2 derişimlidir).

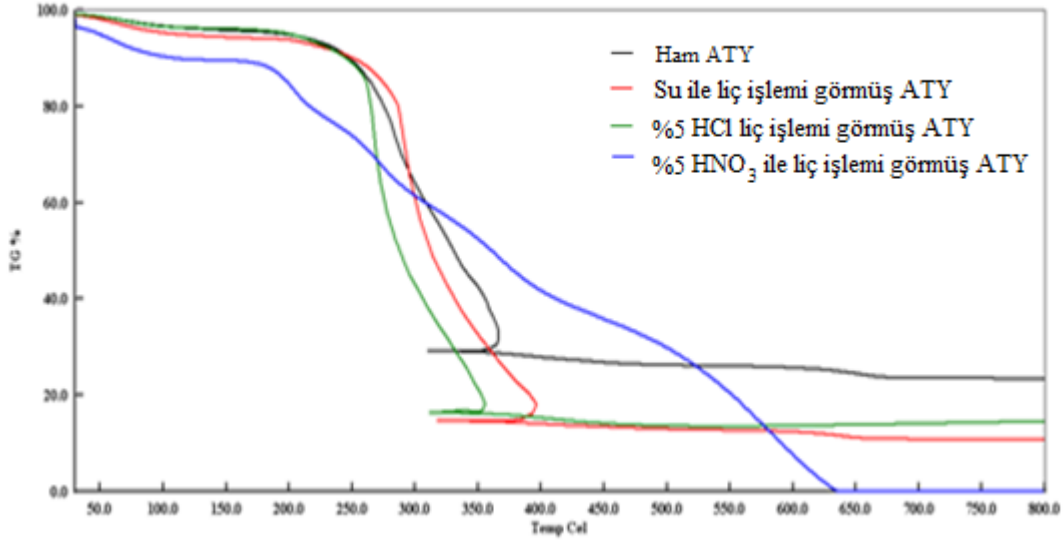
Şekil 5.27 ve Şekil 5.28’de verilen grafiklerde %5 HCl için nem kaybı %3,9 oranında görülmektedir. Yanma reaksiyonu tek kademedede olup, maksimum pik sıcaklığı 279°C sıcaklıkta gözlemlenmektedir. Toplam dönüşüm oranı ise %82,5’tur. %5 HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile liç işlemi görmüş ATY’nin nem kaybı %10,5’tir. Maksimum kütle kayıplarının görüldüğü pik sıcaklıkları üç aşamalı ve 205°C, 271°C, 368°C’dir. Ancak pik şiddetleri çok düşüktür.

TG eğrileri incelendiğinde bir önceki grafik sonuçlarında görüldüğü gibi yanma reaksiyonu yaklaşık olarak 350°C sıcaklıklarda bittiği ve bu sıcaklık değerinden sonra yaklaşık 300°C’lere varan yatay eğriler gerçekleştiği görülmektedir.

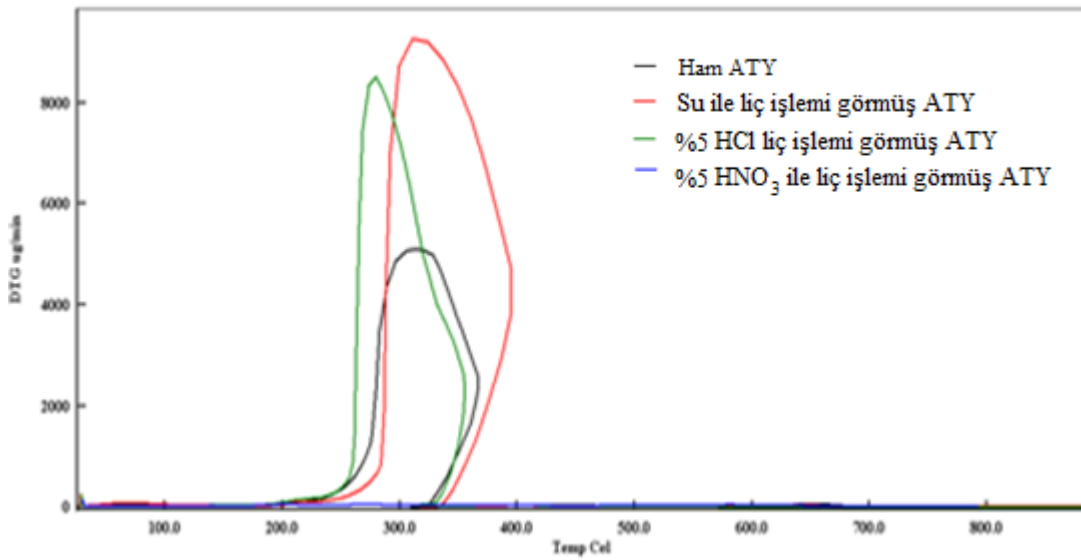
Su ile yapılan liç işleminin safsızlıkları büyük ölçüde giderdiği görülmektedir. Genel olarak maksimum kütle kaybının gerçekleştiği pik sıcaklığında pek bir değişiklik görülmemiştir.

%5 HCl ile liç edilen ATY’ya ait eğriye bakıldığında oksijen atmosferinden kaynaklanan oksidatif ortamın yarattığı bir durum olarak devolatilizasyonun çok hızlı şekilde başladığı oluşan keskin piklerden görülmektedir. Ayrıca pik sıcaklıklarının geriye ötelendiği dolayısıyla yanmanın erken sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir.

%5 HNO<sub>3</sub> ile ön işlem gören ATY’nin yanma reaksiyonu sonucunda oluşan eğriler incelendiğinde azot dönüşümlerinden kaynaklanan aşırı miktarda bozunmaların gerçekleştiği tahmin edilmektedir. HNO<sub>3</sub>’in yapısında bulunan azotun azot oksitlere (NO<sub>x</sub>) dönüştüğü ve azot oksitlerin de N<sub>2</sub> şeklinde ortaya çıktığı düşünülmektedir. Bu durumun etkisinden kaynaklanan biyokütlenin yüksek oranda degradasyona uğradığı görülmektedir.



Şekil.5.27 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'ın yanmasına ait TG verileri (asidik çözeltiler %5 derişimlidir).

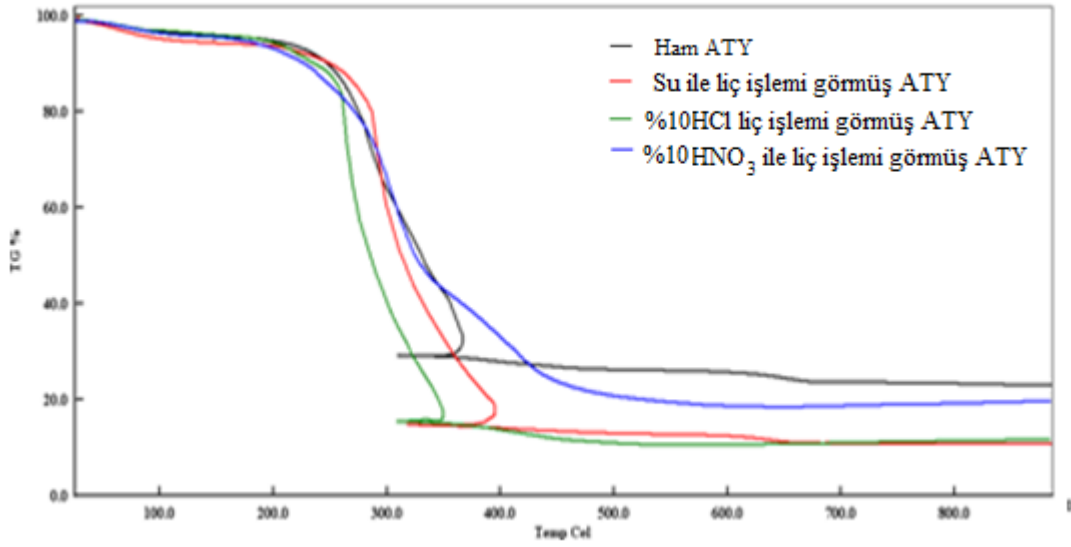


Şekil.5.28 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'ın yanmasına ait DTG verileri (asidik çözeltiler %5 derişimlidir).

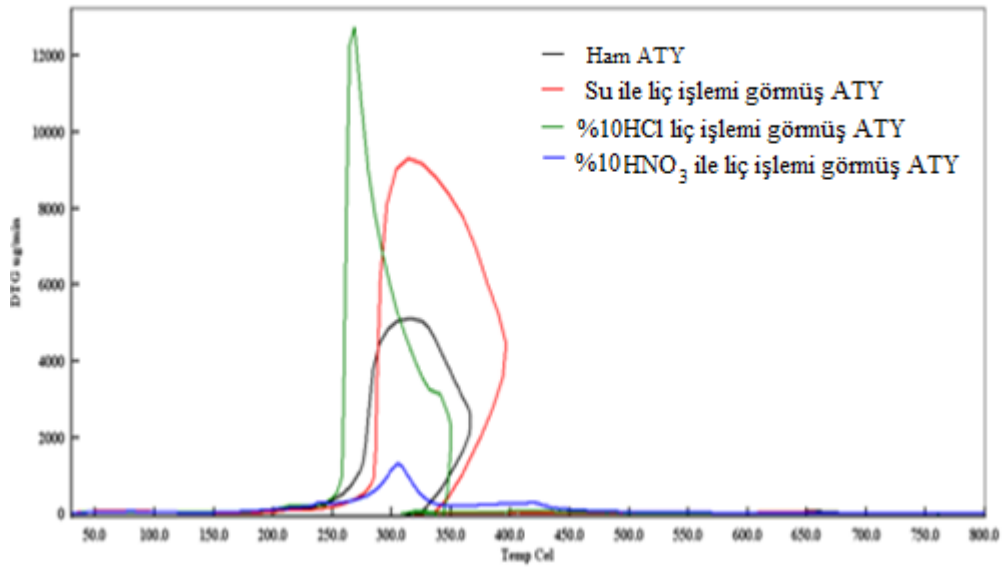
Şekil 5.29 ve Şekil 5.30’da verilen grafiklerde %10 HCl ile liç edilen ATY’ın yanma profilinde %3 oranda nem giderildikten sonra yanma reaksiyonu tek kademedede gerçekleşmiş olup maksimum pik sıcaklığı 268°C’dir. Toplam dönüşüm oranı ise %85,7 olarak hesaplanmıştır. %10 HNO<sub>3</sub> ile liç edilen ATY nemi %3,1 oranda giderildikten sonra maksimum pik sıcaklığı 305,1°C olarak görülmektedir. Toplam dönüşüm ise 75,4 olarak hesaplanmıştır.

Su ile yapılan liç işleminin safsızlıkları giderip dönüşümü arttırdığı görülmektedir. HCl ile liç edilen ATY’a ait eğriye bakıldığında keskin bir pik verdiği yani yanma reaksiyonunun hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Genelleme yapılacak olursa diğer grafiklerden de benzer sonuçlar alınmış olup HCl ile liç işlemi gören ATY’ın reaktivitesinin diğer çözeltilerle liç edilen ATY’lardan daha yüksek olduğu görülmektedir.

%10 HNO<sub>3</sub> ile liç edilen ATY’ın yanma profiline bakıldığında bir önceki grafikte görülen sonuçlara benzer sonuçlar göze çarpmaktadır. Azot dönüşümlerinin etkisinden dolayı biyokütlenin yüksek oranda degradasyona uğradığı görülmektedir.



Şekil.5.29 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'ın yanmasına ait TG verileri (asidik çözeltiler %10 derişimlidir).



Şekil.5.30 Ham ATY ve 24 saat liç işlemi görmüş ATY'ın yanmasına ait DTG verileri (asidik çözeltiler %10 derişimlidir).

Şekil 5.25- Şekil 5.30'da gösterilen grafiklerde yanma işlemi sonrası kalan kül oranları Çizelge 5.4'te gösterilmektedir.

**Çizelge 5.4** 24 saatlik liç işlemi sonrasında elde edilen ATY'a ait kül değerleri (TGA sonuçlarına göre).

Numune	Kül Oranı (%)
İşlem görmemiş ATY	26,3
Su ile işlem görmüş ATY	11
%2 HCl ile işlem görmüş ATY	17
%2 HNO <sub>3</sub> ile işlem görmüş ATY	6,2
%5 HCl ile işlem görmüş ATY	13,6
%5 HNO <sub>3</sub> ile işlem görmüş ATY	36,29
%10 HCl ile işlem görmüş ATY	11,3
%10 HNO <sub>3</sub> ile işlem görmüş ATY	21,5

ATY'nin yanma profiline ait grafikler ve çizelge incelendiğinde ham ATY'a ait toplam dönüşüm oranının yaklaşık olarak %15 arttığı gözlemlenmiştir. Kül içeriğine bakıldığında ise ortalama bir değer olarak %43 azaldığı hesaplanmıştır.

Yanma profilinden elde edilen kül oranları, daha önceden yapılan kül analizi ile kıyaslandığında farklılıkların olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi ise yanma prosesinin saf oksijen atmosferinde, kül analizinin ise hava atmosferi altında yapılmasıdır. Nitrik asit ile liç işlemi gören ATY'larda görülen dalgalanmaların nedeni ise yanma esnasında gerçekleşen azot reaksiyonlarıdır.

Ham ATY ve su ile liç işlemi görmüş ATY ile kıyaslandığında asit ile liç işlemi görmüş ATY'nin sola ötelenen sıcaklıkları yanma işleminin erken sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir. Bir kısım selülozik fraksiyonlarda farklılıklar ve hemiselülozların asidik ortamda parçalandığı görülmüştür.

Ham ATY ile su ile liç edilmiş ATY karşılaştırıldığında pik sıcaklıkları hemen hemen aynı sıcaklık değerinde görülürken, safsızlığından kaynaklanan pik şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir. Kütlece dönüşüm oranları ve kül içerikleri değerlendirildiğinde ise grafiklerin neredeyse tümünde minimum kül oranı su ile işlem görmüş ATY’de gözlenmektedir.

Asit çözeltilerinin derişim faktörü göz önünde bulundurulduğunda ise özellikle HCl çözeltisi ile liç işlemi görmüş ATY’ın derişim yüzdesi arttıkça toplam dönüşüm oranının arttığı, kül miktarının da azaldığı gözlemlenmiştir. Toplam dönüşüm oranları da yine derişimle beraber artmaktadır. ATY’ın içerisinde bulunan fraksiyonların, yıkama işlemi sonunda safsızlıklarının artmasından dolayı pik şiddetlerinde artış görülmektedir. Artan derişim ve saflaşma ile birlikte yanma sıcaklıklarının daha geniş bir alana yayıldığı görülmektedir. HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile yapılan yanma işlemlerinde ise farklılıklar gözlenmektedir. %2 HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile yapılan yanma işlemi ile kıyaslandığında yüksek konsantrasyonlara çıktıkça daha farklı bir yanma profili verdiği görülmüştür. Piroliz ile kıyaslandığında ise yanma işlemindeki pik sıcaklıklarının daha düşük olduğu görülmektedir.



## 6. BÖLÜM: SONUÇLAR VE ÖNERİLER

ATY'a saf su, HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltileri ile uygulanan liç işlemleri sonucunda çıkarılan sonuçlar aşağıda verilmektedir;

- Yapılan tüm liç işlemleri sonrası ATY'ların ısı değerlerinde artış görülmüştür. Farklı HCl konsantrasyonlarında yapılan liç işlemi sonrasında elde edilen ATY'nın ısı değerleri HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile yapılan liç işleminden sonra elde edilen ATY'nın ısı değerlerinden daha yüksektir. Isı değerindeki en az artışı saf su ile yapılan liç işlemi göstermiştir
- Elementel analiz sonuçlarındaki C, H, N, S oranlarında çok büyük bir değişiklik olmasa da özellikle C ve H oranlarında artışlar görülmektedir. N ve S değerlerinin ise pek değişmediği saptanmıştır.
- Yapılan liç işlemi sonunda inorganik madde içeriğinin önemli ölçüde azaldığı görülmüştür.
- Hiç bir işlem görmemiş ATY'nın pirolizi üç aşamada gerçekleşmiştir. Su ile liç işlemi sonunda elde edilen ATY'nın da üç aşamada piroliz olduğu fakat selülozik fraksiyonun bozunmasını gösteren ilk degradasyon adımının daha şiddetli bir pik verdiği tespit edilmiştir.
- Asit ile işlem görmüş ATY'ların piroliz profillerinde iki aşamada bozunma gerçekleştiği, üçüncü aşama olan CO<sub>3</sub>'ün degradasyonunun kaybolduğu tespit edilmiştir.
- Yapılan liç işlemlerinin piroliz davranışına faydası piroliz süresinin kısalması ve dönüşüm oranının artmasıdır.
- Yanma işlemi tek kademedeki gaz fazda uçucuların yanması ile gerçekleşip bitmiştir. Reaksiyon yaklaşık 400°C-500°C'lerden sonra stabil hale gelmiştir.

- Asit ile liç işlemi yapılan ATY'nin maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği pik sıcaklıklarının düştüğü ve yanmanın erken başladığı tespit edilmiştir.
- Yanma prosesinde asit ile yapılan liç işleminin toplam dönüşüm oranını arttırdığı görülmüştür.
- Asit ile yapılan liç işlemlerinde HCl'in, HNO<sub>3</sub>'ten daha etkin olduğu görülmüştür. Nitrik asit düşük konsantrasyonlarda avantaj sağlasa da çözeltilerin az bir miktarının ATY'ye adsorpsiyonu nedeniyle dezavantaj getireceği düşünülmektedir.
- Liç işleminde kullanılan çözeltilerin konsantrasyonlarının etkisi incelendiğinde, çözeltilerin ağırlıkça %2 ile %5 olarak kullanılması veya %5 ile %10 olarak kullanılması arasında çok büyük farklar gözlenmemiştir. Çok seyreltik asit konsantrasyonu ve 1 saat gibi düşük reaksiyon süreleri ile benzer profillerin elde edildiği görülmüş, bu sebeple liç işleminin düşük konsantrasyon ve az karıştırma süresi ile yapılmasının yeterli olacağı görülmüştür.

Tüm bu sonuçlardan yapılan çıkarımlar doğrultusunda

- Külün içeriğine ve morfolojisine bakılması gerekmektedir
- Yapılan liç işlemlerinin faydaları görülmüştür ancak maliyet analizi yapılmamıştır. Ekonomik açıdan uygun olup olmadığını anlamak üzere maliyet fayda analizi yapılması gereklidir.
- Yakma işlemi esnasında saf oksijen atmosferinde çalışılmıştır. Bu işlemin kuru hava atmosferinde kontrol edilmesi ve iki çalışma koşulu arasındaki farklara bakılması gerekmektedir.
- Kütle kayıplarının hangi elementler boyutunda olduğunu gözlemleyebilmek için ileri analizlere ihtiyaç vardır.

## **KAYNAKLAR**

**Akpınar, N.**, 2006: Kentsel katı atıklardan enerji üretimi, Yüksek Lisans Tezi, i.T.Ü. Enerji Enstitüsü, İstanbul.

**Alp, K.**, 2011: ATY üretimi kullanımı ve etkileri, ÇOB 2011 Atık Yönetimi Sempozyumu, 26 Nisan, İstanbul.

**Anabal, F. Y.**, 2007: PET (polietilen tereftalat) atıkların endüstride değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

**Antal, M.J., Varhegyi, G., Jakab, E.**, 1998: Cellulose pyrolysis kinetics: revised, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 37:1267–1275.

**Antal, M.J., Varhegyi, G.**, 1995: Cellulose pyrolysis kinetics: the current status of knowledge. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 34, 703–717.

**Aracil, I., Font, R., Conesa, J. A.**, 2005: Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 465–478.

**Atıktan Türetilmiş Yakıt, Ek Yakıt ve Alternatif Hammadde Tebliği Taslağı**, 2008, Resmi Gazete, 26927, 5 Temmuz 2008.

**Atık Yönetimi Eylem Planı**, 2008, Çevre ve Orman Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Mayıs-2008, Ankara.

**Atık Yönetimi Yönetmeliği Taslağı**, 2013, Çevre ve Orman Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Nisan-2013, Ankara.

**Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik**, 6 Ekim 2010, Resmi Gazete, 27721,

**Aydemir, H.**, 2013: Atıktan türetilmiş yakıtın termokimyasal dönüşüm karakterinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova.

**Boyle G.**, 2004: Renewable Energy 2<sup>nd</sup> Edition: Power for A Sustainable Future, Oxford University Press, 133.

**Brunner, C. R.**, 1980, Design of sewage sludge incineration system. Park Ridge, New jersey, 48.

**Caputo A. C., Pelagagge P. M.**, 2002a: RDF production plants: I Design and costs, Applied Thermal Engineering, 22, 423-437

**Caputo A. C., Pelagagge P. M.**, 2002b: RDF production plants: II Economics and profitability, Applied Thermal Engineering, 22, 439-448.

**Chang Y.-H., Chen W.C., Chang N. -B.**, 1998: Comparative evaluation of RDF and MSW incineration, Journal of Hazardous Materials 58, 33-45.

**Ciferno, J. P., Marano, J.J.**, 2002: Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production, U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory.

**Cozzani, V., Nicolella, C., Rovatti, M., Tognotti, L.**, 1996: Modeling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a refuse-derived fuel. Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, 90-98.

**Dalai, A. K., Batta, N., Eswaramoorthi, I., Schoenau, G. J.,** 2009: Gasification of refuse derived fuel in a fixed bed reactor for syngas production, *Waste Management*, 29, 252–258.

**De Vries, R., Meijer, R., Hietanen, L., Lohiniva, E., Sipilä, K.,** 2000: Evaluation of the Dutch and Finnish situation of energy recovery from biomass and waste, National Technology Agency, Finland, Helsinki 2000. *Technology Review* 99/2000. KEMA/TEKES.

**Demirbas, M. F.,** 2006. Hydrogen from various biomass species via pyrolysis and steam gasification processes. *Energy Sources Part A* 28, 245–252.

**Dennis, M.N., Leung, Y. C., Leung, M.K.H., Sumathy, K.,** 2006: An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 461 – 472.

**Department for Environment Food & Rural Affairs (Defra),** 2013: Incineration of municipal solid waste, 2007/08, Erişim: 18.03.2013  
[https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/181825/pb13889-incineration-municipal-waste.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/181825/pb13889-incineration-municipal-waste.pdf)

**Diaz, L. F., Savage, G. M., Eggerth, L. L.,** 2005: *Solid Waste Management*, United Nations Environment Programme (UNEP). Osaka, Japan, Concord, California, USA.

**Dong, T. T., Lee, B-K.,** 2009: Analysis of potential RDF resources from solid waste and their energy values in the largest industrial city of Korea, *Waste Management*, 29, 1725–1731

**Dou, B., Park, S., Lim, S., Yu, T-U., Hwang, J.,** Pyrolysis characteristics of refuse derived fuel in a pilot-scale unit, Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea, and Korea Institute of Industrial Technology, Chunan, Korea.

**Ferrer, E., Aho, M., Silvennoinen, J., Nurminen, R-V.,** 2005: Fluidized bed combustion of refuse-derived fuel in presence of protective coal ash, *Fuel Processing Technology*, 87, 33–44.

**Gendebien, A., Leavens, A., Blackmore, K., Godley, A., Lewin, K., Whiting, K. J., Davis, R., Giegrich, J., Fehrenbach, H., Gromke, U., Del Bufalo, N., and Hogg, D.,** 2003: “Refuse Derived fuel, current practice and perspectives, Final Report. European Commission Directorate General Environment.

**Grammelis, P., Basinas, P., Malliopoulou, A., Sakellariopoulos, G.,** 2009: Pyrolysis kinetics and combustion characteristics of waste recovered fuels, *Fuel* 88 (2009) 195–205.

**Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Kucukbayrak, S.,** 2013: Co-combustion of low rank coal/waste biomass blends using dry air or oxygen, *Applied Thermal Engineering* 50, 251-259

**Haiying, Z.; Youcai, Z.; Jingyu, Q.,** 2007: Study on use of MSWI fly ash in ceramic tile. *J. Hazard. Mater.*, 141, 106-114.

**He, M., Hu, Z., Xiao, B., Li, J., Guo, X., Guo, S., Yang, F., Feng, Y., Yang, G., Liu S.,** 2009: Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 195–203.

**Heikkinen, J. M.,** 2005: Characterisation of supplementary fuels for co-combustion with pulverised coal, The European Commission under the 5th Framework Programme, 183, Finland.

**Hernandez-Atonal, F.D., Ryu, C., Sharifi, V.N., Swithenbank, J.,** 2007: Combustion of refuse-derived fuel in a fluidized bed. *Chem. Eng. Sci.* 62, 627–635.

**Hwang I. H., Matsuto T.,** 2005: Evaluation of carbonization residue derived from municipal solid waste and industrial waste from a view of resource recovery and pretreatment for landfill, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, Oct. 3–7, 2005.

**Kinoshita, Y., Lee, C. -W., Itaya, Y., Mori, S.,** 2004. Production of gaseous fuel in circulating fluidized bed gasification process employing refuse-derived fuels. *Environ. Eng. Sci.* 21, 45–51.

**Klein, A., Themelis, N. J.,** 2003: Energy recovery from municipal solid wastes by gasification, North American Waste to Energy Conference (NAWTEC 11) 11 Proceedings, ASME International, Tampa FL (April 2003), 241-252.

**Lai, W. C.; Krieger-Brockett, B.,** 2007: Volatiles release rate and temperatures during large particle refuse derived fuel-Municipal solid waste devolatilization. *Combust. Science and Technology*, 85, 133–149.

**Lam C. H. K., Ip A. W. M., Barford J. P., McKay G.,** 2010: Use of incineration MSW ash: A Review, 2, 1943-1968.

**Lin, K. -S., Wang, H. P., Liu, S. -H., Chang, N -B., Huang Y. -J., Wang, H. -J.,** 1999: Pyrolysis kinetics of refuse-derived fuel, *Fuel Processing Technology*, 60, 103–110.

**Lu, G.Q., Lau, D.D.,** 1996: Characterisation of Sewage Sludge-derived Adsorbents for H<sub>2</sub>S Removal. Part2: Surface and Pore Structural Evolution in Chemical Activation. *Gas. Sep. Purif.* Vol.10, No.2, 103-111.

**Lupa, C.J., Ricketts, L. J., Sweetman, A., Herbert, B.M.J.,** 2011: The use of commercial and industrial waste in energy recovery systems – A UK preliminary study, *Waste Management*, 31, 1759–1764.

**Lungwitz,H.,Werther,J.,** 1997: Alternative processes for thermal treatment and use of sewage sludge, Thome-Kozmiensky K.J. Editor. Abfallwirtschaft am Wendepunkt. TK, Neuruppin, 717-742.

**Managing Municipal Solid Waste,** 2013, European Environment Agency Report, Copenhagen.

**McKendry P.,** 2002a: Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Biores Technol*, 83, 37–46.

**McKendry P.,** 2002b: Energy production from biomass (part 2): Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, 83, 47–54.

**Miskolczi, N., Angyal, A., Williams, P. T., Buyong, F., & Bartha, L.** Converting of municipal solid wastes into valuable hydrocarbons by pyrolysis: the effect of the paper/plastic ratio and reaction time.

**Mukherjee, S., Borthakur, P. C.,** 2003, Demineralization of Subbituminous High Sulphur Coal Using Mineral Acids. Regional Research Laboratory, India.

Municipal Solid Waste Incineration, World Bank Technical Guidance Report

**Nielsen,H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., Baxter, L. L.,** 2000: The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass- fired boilers, *Progress in Energy and Combustion Science*, 26, 283–298.

**Piao, G., Aono, S., Kondoh, M., Yamaguchi, M., Mori, S.,** 2000: Combustion test of refuse derived fuel in a fluidized bed. *Waste Management* 20, 443–447.

**Prabir B.,** 2010: Biomass Gasification and Pyrolysis, Practical Design and Theory, Department of Mechanical Engineering, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada



**Prechthai, T., Visvanathan, C., Chiemchaisri, C.,** 2006: Sustainable Energy and Environment. 2nd Joint International Conference, 23 November, Bangkok, Thailand.

**Rand, T., Haukohl, J., Marxen, U.,** 2000: Municipal Solid Waste Incineration: Requirements for a Successful Project, World Bank Publications, Washington D.C. 23-462.

**Rao, T. R, Sharma, A.,** 1998: Pyrolysis rates of biomass materials. Energy, 23:973–8.

**Rezaiyan, J., Cheremisinoff, N. P.,** 2005: Gasification Technologies A Primer for Engineers and Scientists, Florida, Copyright, Taylor & Francis Group, LLC.

**Rink, K. K., Kozinski, J. A., Lightly, J. S.,** 1995: Biosludge incineration in fbc's, behaviour of ash particles ,Combustion and Flame,100:121-130.

**Rocca, S., van Zomeren, A., Costa, G., Dijkstra, J. J., Comans, R. N, J.,** 2012: Characterisation of major component liç and buffering capacity of RDF incineration and gasification bottom ash in relation to reuse or disposal scenarios, Waste Management, 32, 759–768.

**Russell, S. H.,** 1977: Refuse Derived Fuel (RDF), Present status and research needs in energy recovery from wastes; Proceedings of the Conference, Oxford, Ohio, September 19-24, 1976. (A78-10626 01-44) New York, American Society of Mechanical Engineers, 300-314.

**Sabbas, T., Polettini, A., Pomi, R., Astrup, T., Hjelm, O., Mostbauer, P., Cappai, G., Magel, G., Salhofer, S., Speiser, C., Heuss-Assbichler, S., Klein, R., Lechner, P.,** 2003: Management of municipal solid waste incineration residues, Waste Management 23, 61–88.

**Salmenoja, K.,** 2000: Field And Laboratory Studies On Chlorine-Induced Superheater Corrosion In Boilers Fired with Biofuels, Abo Akademi, Process Chemistry Group.

**Seo, M.W., Kim, S.D., Lee S.H., Lee J.G.,** 2010: Pyrolysis characteristics of coal and RDF blends in non-isothermal and isothermal conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88, 160–167.

**Shi, L., Yu, S., Wang, F.-C., Wang J.,** 2012: Pyrolytic characteristics of rice straw and its constituents catalyzed by internal alkali and alkali earth metals, *Fuel*, 96, 586–594.

**Tezçakar, M., Can, O.,** 2010: Atıktan Enerji Eldesinde Termal Bertaraf Teknolojileri, 2. IWES 2010 Atık Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi, *Bildiriler Kitabı*, İstanbul, 151-156.

**Toftegaard, M. B., Brix, J., Jensen, P. A., Glarborg, P., Jensen, A. D.,** 2010: Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 581-625.

**Tolay, M.,** 2012: Çöp ve Biyokütle Santralleri ve Techizat, *Enerji Yatırımları Fizibilite Raporu Hazırlama Semineri*, Ankara, 8,3.

**Toraman, Ö. Y., Topal, H.,** 2003: Katı atık ve arıtma çamurlarının değerlendirilmesinde alternatif termal teknolojiler ve uygulamaları, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 18, No 1, 19-33.19-34.

**Türkiye’de Atık Yönetimi Ulusal Düzenlemeler ve Uygulama Sonuçlarının Değerlendirilmesi Performans Denetim Raporu,** 2007 T.C. Sayıştay Başkanlığı, Ocak 2007, Ankara.

**Wan, W. A., Karim Ghani, A. B., Alias, A. B., Cliffe, K. L.,** 2009: Co-combustion of refuse derived fuel with coal in a fluidised bed combustor, *Journal of Engineering Science and Technology* Vol. 4, No. 1, 122-131.

**Wang, Z.; Huang, H.; Li, H.; Wu, C.; Chen, Y.; Li, B.,** 2002: Pyrolysis and combustion of refuse-derived fuels in a spouting-moving bed reactor. *Energy Fuels*, 16, 136–142.

**Wang, Z.; Huang, H.; Li, H.; Wu, C.; Chen, Y.;** 2002: HCl Formation from RDF Pyrolysis and Combustion in a Spouting-Moving Bed Reactor, *Energy & Fuels* 2002, 16, 608-614.

**Yang, X., Itaya, Y., Hatano, S., Yamazaki, R., Mori, S.,** 2001. Pyrolysis behavior of refuse derived fuel. *J. Chem. Eng. Jpn.* 34, 91–94.

**Yıldız Ş., Enç V., Saltabaş F., Kara M., Günay E.,** 2009: Evsel katı atıkların çimento fırınlarında ek yakıt olarak kullanımının araştırılması, Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, İstanbul, 15-17 Haziran.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Gizem GENÇ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Ankara- 27/03/1988

**E-Posta:** gizemmgenc@gmail.com

**Lisans:** Eskişehir Osmangazi Üniversitesi - Kimya Mühendisliği Bölümü

### Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Ceviz Kabuğunun Pirolyzisi (Lisans Bitirme Projesi)
- Atıktan Türetilmiş Yakıtta Uygulanabilecek Ön İşlemlerin Pirolyz ve Yanma Karakteristiğine Etkisi (Master Bitirme Projesi)
- Atıktan Türetilmiş Yakıtta Uygulanabilecek Ön İşlemlerin Pirolyz ve Yanma Karakteristiğine Etkisi (Bilimsel Araştırma Projesi)

